

**Aliphatische Reduktone mit tertiären Kohlenstoff-  
atomen in  $\alpha$  - und  $\alpha'$  -Stellung**

von  
**Gert Hofmann**  
aus  
**Bayreuth**







**Aliphatische Reduktone mit tertiären Kohlenstoff-  
atomen in  $\alpha$  - und  $\alpha'$  - Stellung**

**Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg**

**zur**

**Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt**

**von**

**Gert Hofmann**

**aus**

**Bayreuth**



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen  
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1976

|                                        |                             |
|----------------------------------------|-----------------------------|
| Vorsitzender der Promotionskommission: | Professor Dr. H. Remmert    |
| Erstberichterstatter:                  | Professor Dr. G. Hesse      |
| Zweitberichterstatter:                 | Univ.Doiz. Dr. E. Vilsmaier |



Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Hesse,  
danke ich für die Überlassung des interessanten Themas,  
für die Geduld, die er für diese Arbeit aufbrachte und  
das Vertrauen, das er mir durch Übertragung einer  
Assistentenstelle bewies.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# INHALTSVERZEICHNIS

Seite

|      |                                |     |
|------|--------------------------------|-----|
| 1.   | Einleitung                     | 1   |
| 2.   | Erklärung                      | 2   |
| 3.   | von der Bedeutung des Begriffs | 3   |
| 4.   | von der Bedeutung des Begriffs | 4   |
| 5.   | von der Bedeutung des Begriffs | 5   |
| 6.   | von der Bedeutung des Begriffs | 6   |
| 7.   | von der Bedeutung des Begriffs | 7   |
| 8.   | von der Bedeutung des Begriffs | 8   |
| 9.   | von der Bedeutung des Begriffs | 9   |
| 10.  | von der Bedeutung des Begriffs | 10  |
| 11.  | von der Bedeutung des Begriffs | 11  |
| 12.  | von der Bedeutung des Begriffs | 12  |
| 13.  | von der Bedeutung des Begriffs | 13  |
| 14.  | von der Bedeutung des Begriffs | 14  |
| 15.  | von der Bedeutung des Begriffs | 15  |
| 16.  | von der Bedeutung des Begriffs | 16  |
| 17.  | von der Bedeutung des Begriffs | 17  |
| 18.  | von der Bedeutung des Begriffs | 18  |
| 19.  | von der Bedeutung des Begriffs | 19  |
| 20.  | von der Bedeutung des Begriffs | 20  |
| 21.  | von der Bedeutung des Begriffs | 21  |
| 22.  | von der Bedeutung des Begriffs | 22  |
| 23.  | von der Bedeutung des Begriffs | 23  |
| 24.  | von der Bedeutung des Begriffs | 24  |
| 25.  | von der Bedeutung des Begriffs | 25  |
| 26.  | von der Bedeutung des Begriffs | 26  |
| 27.  | von der Bedeutung des Begriffs | 27  |
| 28.  | von der Bedeutung des Begriffs | 28  |
| 29.  | von der Bedeutung des Begriffs | 29  |
| 30.  | von der Bedeutung des Begriffs | 30  |
| 31.  | von der Bedeutung des Begriffs | 31  |
| 32.  | von der Bedeutung des Begriffs | 32  |
| 33.  | von der Bedeutung des Begriffs | 33  |
| 34.  | von der Bedeutung des Begriffs | 34  |
| 35.  | von der Bedeutung des Begriffs | 35  |
| 36.  | von der Bedeutung des Begriffs | 36  |
| 37.  | von der Bedeutung des Begriffs | 37  |
| 38.  | von der Bedeutung des Begriffs | 38  |
| 39.  | von der Bedeutung des Begriffs | 39  |
| 40.  | von der Bedeutung des Begriffs | 40  |
| 41.  | von der Bedeutung des Begriffs | 41  |
| 42.  | von der Bedeutung des Begriffs | 42  |
| 43.  | von der Bedeutung des Begriffs | 43  |
| 44.  | von der Bedeutung des Begriffs | 44  |
| 45.  | von der Bedeutung des Begriffs | 45  |
| 46.  | von der Bedeutung des Begriffs | 46  |
| 47.  | von der Bedeutung des Begriffs | 47  |
| 48.  | von der Bedeutung des Begriffs | 48  |
| 49.  | von der Bedeutung des Begriffs | 49  |
| 50.  | von der Bedeutung des Begriffs | 50  |
| 51.  | von der Bedeutung des Begriffs | 51  |
| 52.  | von der Bedeutung des Begriffs | 52  |
| 53.  | von der Bedeutung des Begriffs | 53  |
| 54.  | von der Bedeutung des Begriffs | 54  |
| 55.  | von der Bedeutung des Begriffs | 55  |
| 56.  | von der Bedeutung des Begriffs | 56  |
| 57.  | von der Bedeutung des Begriffs | 57  |
| 58.  | von der Bedeutung des Begriffs | 58  |
| 59.  | von der Bedeutung des Begriffs | 59  |
| 60.  | von der Bedeutung des Begriffs | 60  |
| 61.  | von der Bedeutung des Begriffs | 61  |
| 62.  | von der Bedeutung des Begriffs | 62  |
| 63.  | von der Bedeutung des Begriffs | 63  |
| 64.  | von der Bedeutung des Begriffs | 64  |
| 65.  | von der Bedeutung des Begriffs | 65  |
| 66.  | von der Bedeutung des Begriffs | 66  |
| 67.  | von der Bedeutung des Begriffs | 67  |
| 68.  | von der Bedeutung des Begriffs | 68  |
| 69.  | von der Bedeutung des Begriffs | 69  |
| 70.  | von der Bedeutung des Begriffs | 70  |
| 71.  | von der Bedeutung des Begriffs | 71  |
| 72.  | von der Bedeutung des Begriffs | 72  |
| 73.  | von der Bedeutung des Begriffs | 73  |
| 74.  | von der Bedeutung des Begriffs | 74  |
| 75.  | von der Bedeutung des Begriffs | 75  |
| 76.  | von der Bedeutung des Begriffs | 76  |
| 77.  | von der Bedeutung des Begriffs | 77  |
| 78.  | von der Bedeutung des Begriffs | 78  |
| 79.  | von der Bedeutung des Begriffs | 79  |
| 80.  | von der Bedeutung des Begriffs | 80  |
| 81.  | von der Bedeutung des Begriffs | 81  |
| 82.  | von der Bedeutung des Begriffs | 82  |
| 83.  | von der Bedeutung des Begriffs | 83  |
| 84.  | von der Bedeutung des Begriffs | 84  |
| 85.  | von der Bedeutung des Begriffs | 85  |
| 86.  | von der Bedeutung des Begriffs | 86  |
| 87.  | von der Bedeutung des Begriffs | 87  |
| 88.  | von der Bedeutung des Begriffs | 88  |
| 89.  | von der Bedeutung des Begriffs | 89  |
| 90.  | von der Bedeutung des Begriffs | 90  |
| 91.  | von der Bedeutung des Begriffs | 91  |
| 92.  | von der Bedeutung des Begriffs | 92  |
| 93.  | von der Bedeutung des Begriffs | 93  |
| 94.  | von der Bedeutung des Begriffs | 94  |
| 95.  | von der Bedeutung des Begriffs | 95  |
| 96.  | von der Bedeutung des Begriffs | 96  |
| 97.  | von der Bedeutung des Begriffs | 97  |
| 98.  | von der Bedeutung des Begriffs | 98  |
| 99.  | von der Bedeutung des Begriffs | 99  |
| 100. | von der Bedeutung des Begriffs | 100 |

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                   | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                                                     |       |
| 1.1. Allgemeines                                                                                  | 1     |
| 2. Hauptteil                                                                                      |       |
| 2.1. Das Di-tert-butylreduktion                                                                   |       |
| 2.1.1. Darstellung und Charakterisierung der<br>Ausgangsprodukte                                  | 4     |
| 2.1.2. Synthese des Di-tert-butylreduktions                                                       | 8     |
| 2.1.2.1. Strukturbeweis des Di-tert-butylreduktions                                               | 11    |
| 2.1.2.2. Chemische Eigenschaften des Di-tert-butylreduktions                                      | 14    |
| 2.1.3. Folgerungen aus dem chemischen und spektroskopischen Verhalten des Di-tert-butylreduktions | 15    |
| 2.2. Versuche zur Synthese des Trifluormethyl-tert-butylreduktions                                |       |
| 2.2.1. Ausgangsprodukte                                                                           | 16    |
| 2.2.2. Oxidation von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4                                     | 17    |
| 2.2.2.1. Mechanismus                                                                              | 20    |
| 2.2.2.2. Reaktionen mit 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4                     | 21    |
| 2.2.2.3. Ergebnis                                                                                 | 23    |
| 2.2.3. Versuche, die Reduktionstufe auf oxidativem Weg zu erreichen                               | 23    |
| 2.2.3.1. Allgemeines zu Enoläthern                                                                | 24    |
| 2.2.3.2. Darstellung von Enoläthern fluorierter<br>1,3-Diketone                                   | 26    |
| 2.2.3.3. Strukturbeweis von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-methoxyhexen-2-on-4                     | 27    |
| 2.2.3.4. Allgemeines zur Epoxidierung von Enoläthern                                              | 31    |
| 2.2.3.5. Versuche zur Epoxidierung von Enoläthern fluorierter 1,3-Diketone                        | 33    |

|            |                                                                                                                                             |    |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.3.5.1. | Oxidation von 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2-methoxybuten-2-on-4                                                                                 | 33 |
| 2.2.3.5.2. | Mechanismus                                                                                                                                 | 36 |
| 2.2.3.5.3. | Oxidation von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-methoxyhexen-2-on-4                                                                             | 38 |
| 2.2.3.5.4. | Ergebnis                                                                                                                                    | 44 |
| 2.2.3.6.   | Allgemeines zu Enolacetaten                                                                                                                 | 45 |
| 2.2.3.7.   | Darstellung und Strukturbeweis von Enolacetaten fluorierter 1,3-Diketone                                                                    | 46 |
| 2.2.3.8.   | Oxidation der Enolacetate fluorierter 1,3-Diketone                                                                                          | 48 |
| 2.2.3.9.   | Allgemeines zu Trimethylsilyläthern von Carbonylverbindungen                                                                                | 49 |
| 2.2.3.10.  | Darstellung und Strukturbeweis von Trimethylsilyläthern fluorierter 1,3-Diketone                                                            | 50 |
| 2.2.3.11.  | Oxidation der Trimethylsilyläther fluorierter 1,3-Diketone                                                                                  | 53 |
| 2.2.3.12.  | Ergebnis                                                                                                                                    | 58 |
| 2.2.3.13.  | Derivate mit der Oxidationsstufe des Reduktions                                                                                             | 59 |
| 2.3.       | 1-Methylcyclopropyl-tert-butylreduktion und Di-(1-Methylcyclopropyl)-reduktion                                                              |    |
| 2.3.1.     | Darstellung und Strukturbeweis von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 und 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propandion-1,3       | 61 |
| 2.3.2.     | Darstellung und Strukturbeweis von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3 und 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propantrion-1,2,3 | 68 |
| 2.3.3.     | Darstellung und Strukturbeweis von 1-(1-Methylcyclopropyl)-3-tert-butylreduktion                                                            | 71 |
| 2.3.4.     | Untersuchung des 1-(1-Methylcyclopropyl)-3-tert-butylreduktions                                                                             | 75 |
| 2.3.5.     | Darstellung und Strukturbeweis von Di-(1-methylcyclopropyl)-reduktion                                                                       | 78 |

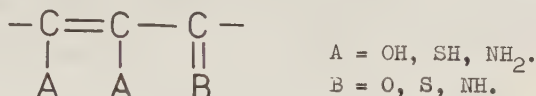
|        |                                                                   |     |
|--------|-------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3.6. | Untersuchung des Di-(1-methylcyclopropyl)-reduktions              | 81  |
| 2.3.7. | Darstellung und Strukturbeweis von 1-Phenyl-3-tert-butylreduktion | 83  |
| 2.3.8. | Untersuchung des 1-Phenyl-3-tert-butylreduktions                  | 86  |
| 3.     | Experimenteller Teil                                              | 88  |
| 4.     | Zusammenfassung                                                   | 121 |
| 5.     | Literaturverzeichnis                                              | 124 |



# 1 Einleitung.

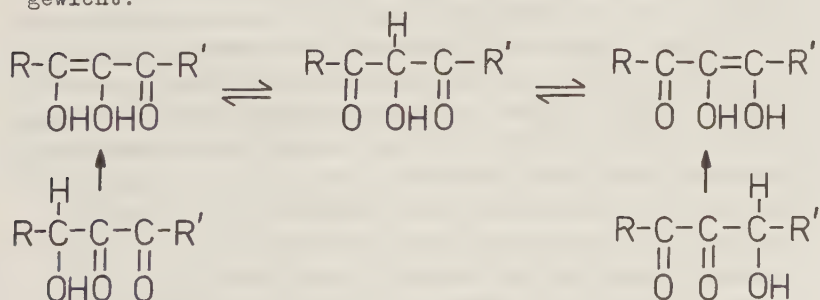
## 1.1 Allgemeines.

Unter dem Namen Reduktone faßt man eine Verbindungs-  
klasse mit der zusammengesetzten funktionellen Gruppe der  
untenstehenden Art zusammen.



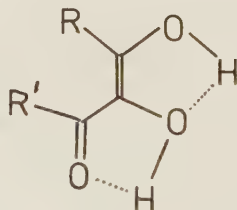
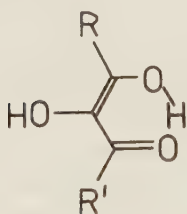
Besonders interessant ist die Gruppe der aci-Redukto-  
ne, die schon in saurer Lösung eine starke Reduktionswir-  
kung entfalten und selbst sauren Charakter haben. Ähnlich  
wie bei der Carboxylgruppe sind bei der Reduktongruppierung  
die Eigenschaften ihrer Teile in denen der Gesamtheit fast  
völlig aufgegangen. Das trifft vor allem auf ihre chemi-  
schen, aber auch weitgehend auf ihre spektroskopischen Ei-  
genschaften zu. (Keine normalen Umsetzungen mit Harnstoff,  
Hydroxylamin, Hydrazinen usw., Ultraviolettspektren).

Kennzeichnend für aci-Reduktone ist das folgende Gleich-  
gewicht:



Bei diesem Schema handelt es sich nur äußerlich um ein  
tautomerisches System, da die an den Begriff der Tautomerie

geknüpfte Bedingung der Reversibilität nicht immer erfüllt ist. Es gibt Beispiele für unvollständige wie für irreversible Isomerisierungen<sup>1)</sup>. Vielfach wurde auch gefunden, daß die  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -dicarbonylform nicht an der Tautomerie teilnimmt. Diese Form kann aber häufig als Isomeres zum aci-Redukton gefaßt werden<sup>2)</sup>. Dagegen erwiesen sich alle bisher untersuchten aci-Reduktone als Endiolformen von  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylverbindungen. Für die Endiolform, auch aci-Form genannt, lassen sich zwei verschiedene Chelatformeln aufstellen:



Nach H.v.Euler und B.Eistert<sup>3)</sup> vermag der Doppelfünfringchelat die Eigenschaften der aci-Reduktone besser zu erklären, als die von F.Arndt favorisierte Sechsringchelatformel<sup>4)</sup>. So sind in den Ultraviolett-Spektren der Lösungen Trioseredukton und Methylreduktion in Chloroform lediglich Banden zu erkennen, die auf chelatisierte Hydroxylgruppen hinwiesen; die Infrarot-Spektren obiger Reduktone bestätigten diese Deutung<sup>5)</sup>. Überdies wurde durch röntgenspektroskopische Untersuchung bewiesen, daß die drei Sauerstoffatome des Triosereduktons im kristallinen Zustand auf der gleichen Seite des gewinkelten, dreigliedrigen Kohlenstoffgerüsts liegen und mit diesem in einer Ebene<sup>6)</sup>.

Bei den cyclischen Reduktionen mittlerer Ringgröße können sich die aci-Formen ohnehin nicht zu Sechsringchelaten formieren.

Bisherige Forschungen auf dem Gebiet der Reduktonchemie

haben nun gezeigt, daß im cyclischen Bereich aci-Reduktone dann relativ stabil sind, wenn ihre funktionellen Gruppen zwischen tertiären Kohlenstoffatomen eingeschlossen sind. Tetramethylreduktinsäure<sup>7)</sup> und das symmetrische Tetramethyldihydropyrogallol<sup>8)</sup> sind in trockenem Zustand stabil gegen Luft, wohingegen Reduktinsäure<sup>9)</sup> und Dihydropyrogallol<sup>10)</sup> besonders unbeständig und luftempfindlich sind.

Will man prüfen, ob diese Aussage auch für den rein aliphatischen Bereich Gültigkeit besitzt, so steht nur das Dimethylreduktion zur Verfügung, da in der Literatur kein Reduktion verzeichnet ist, dessen funktionelle Gruppe von zwei aliphatischen, tertiären Kohlenstoffatomen eingegrenzt wird. G.Hesse und H.Stahl<sup>11)</sup> synthetisierten das Dimethylreduktion ausgehend von Acetylaceton. Durch Umsetzung des 3-Chloracetylacetons mit Natriumformiat in Ameisensäure kamen sie zum 2-Formyloxy-3,4-diketopentan, dessen Verseifung die  $\alpha$ -Dicarbonylform des Dimethylreduktions erbrachte. Durch Variation der Versuchsbedingungen konnte auch die  $\beta$ -Dicarbonylform erhalten werden. Erstere läßt sich mit Säure oder Base irreversibel in die aci- bzw. Reduktionatform isomerisieren, letztere enolisiert freiwillig und steht schon in Substanz mit der aci-Form im Gleichgewicht. Alle drei Isomere sind in Substanz auch im Kühlschrank nur kurze Zeit beständig, ihre Lösungen zersetzen sich auch unter Luftausschluß sehr schnell.

Um Aussagen über Beständigkeit, Tautomerieverhältnisse und Reduktionsvermögen eines Reduktions ohne Wasserstoffatome an den beiden  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen machen zu können, synthetisierten wir zunächst das Di-tert-butylreduktion.

## 2 Hauptteil.

## 2.1 Das Di-tert-butylreduktion.

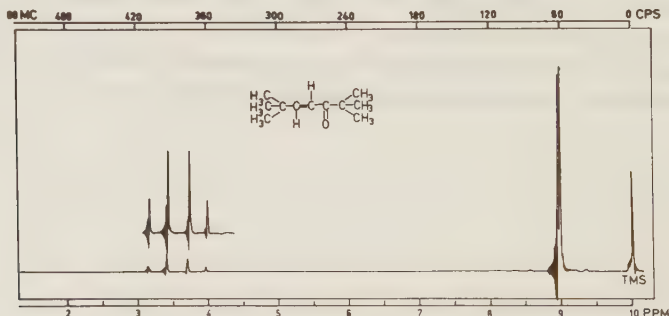
## 2.1.1 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsprodukte.

Als Ausgangsprodukte mit dem vollständigen Kohlenstoffgerüst standen uns zwei literaturmäßig erfaßte Verbindungen zur Verfügung:

- 2,2,6,6-Tetramethylhepten-3-on-5 (I) <sup>12, 13</sup> und  
 2,2,6,6-Tetramethylheptandion-3,5 (II) <sup>14, 15, 16</sup>

Da die von uns dargestellte Substanz (I) zum Teil erhebliche Unterschiede in ihren physikalischen Daten im Vergleich zu den Literaturwerten zeigte, (II) bei Anwendung der Vorschrift <sup>14</sup>) überhaupt nicht darzustellen war, soll kurz über Darstellung und Charakterisierung berichtet werden.

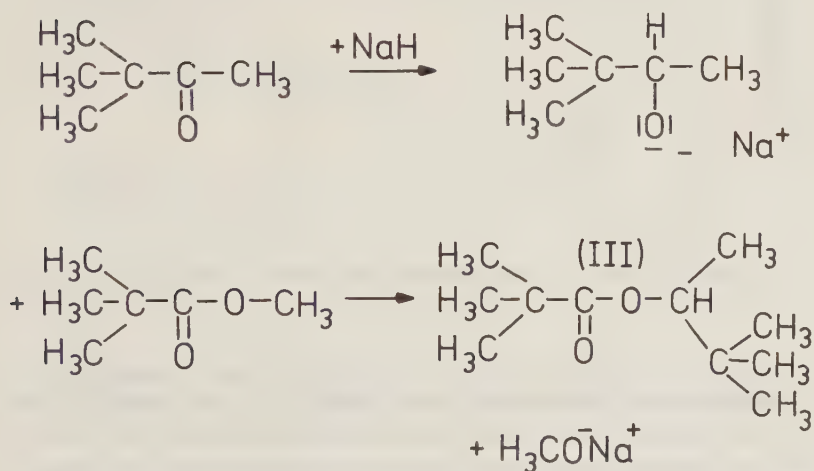
(I) entstand bei der Aldolkondensation von Trimethylacetaldehyd und Pinakolon als farbloser, kristalliner Feststoff, der nach mehrmaliger Sublimation bei 41°C schmilzt. Die Reinheit konnte, wegen der hohen Flüchtigkeit gaschromatographisch kontrolliert werden. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von (I) schmolz bei 149°C. Spektren und Elementaranalyse entsprechen der Struktur; besonders beweiskräftig ist das <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum:



80 mg (I) in 0,4 ml Tetrachlorkohlenstoff

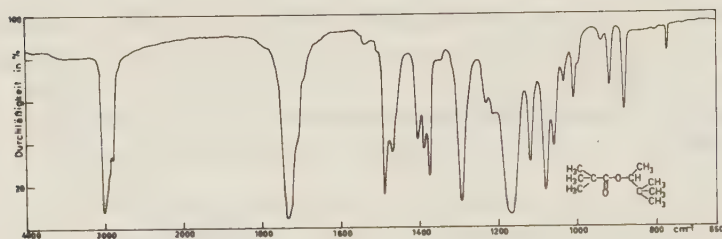
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 2,2,6,6-Tetramethylhepten-3-on-5 zeigt die erwartete Einfachheit. Die beiden endständigen tert-Butylgruppen erscheinen bei Verschiebungen von  $8,91\tau$  und  $8,94\tau$  als Singulett, wobei die neben der Carbonylfunktion stehende tert-Butylgruppe nach tieferem Feld verschoben ist. Das bei  $3,38\tau$  und  $3,82\tau$  auftretende AB-System entspricht den beiden Äthylenprotonen, die Kopplungskonstante von 30 Hz weist auf ihre trans-Ständigkeit hin.

Zur Darstellung von (II) wandten wir zunächst die Vorschrift von K.R.Kopecky<sup>14)</sup> an, die die größte Ausbeute versprach. Die Esterkondensation von Pivalinsäureester mit Pivalakolon wird danach in siedendem Diglyme mit Natriumhydrid als Base durchgeführt. Wir konnten das angestrebte Diketone (II) nicht isolieren. Es entstand in nachstehender Reaktionsfolge Pivalinsäure-2,2-dimethylisobutylester (III).

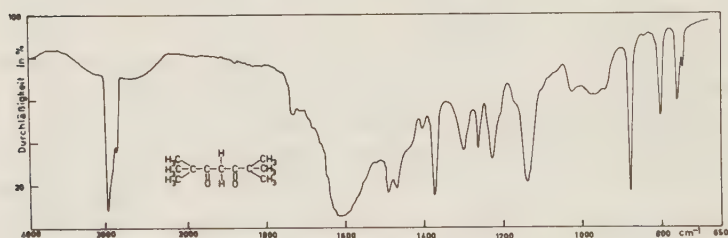


Nach den Vorschriften von J.T.Adams<sup>15)</sup> und B.O.Linn<sup>16)</sup>, die beide Natriumamid als Base vorsehen, erhielten wir (II) in guten Ausbeuten.

Die IR- und NMR-spektroskopischen Unterschiede seien kurz skizziert:

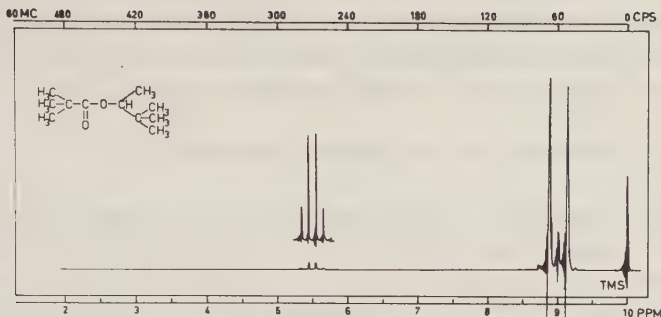


IR-Spektrum von 2,2-Dimethylisobutylpivalat (III) (Film)

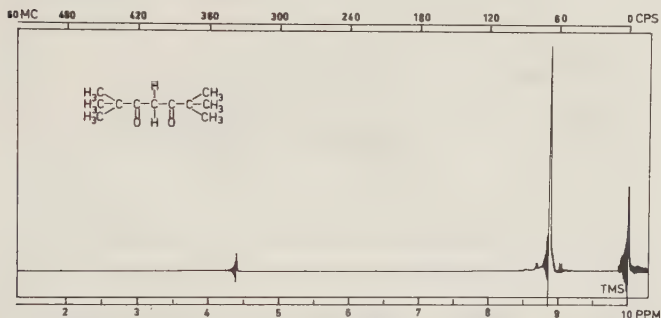


IR-Spektrum von 2,2,6,6-Tetramethylheptandion-3,5 (II)  
(Film)

In beiden Spektren treten die für tert-Butylgruppen charakteristischen Banden auf ( 2975, 2850, 1370 und  $1085\text{cm}^{-1}$  ). Die gravierenden Unterschiede im Bereich der Absorption der Carbonyl-Valenzschwingungen treten deutlich zutage. Während die C=O-Gruppe des Esters (III) als scharfe Bande bei  $1730\text{cm}^{-1}$  zu sehen ist, zeigt sich die des Diketons (II) als breite Bande zwischen  $1750$  und  $1450\text{cm}^{-1}$  mit dem Maximum bei  $1615\text{cm}^{-1}$ , da sie Teil eines Sechsringchelates ist. Das Diketon liegt größtenteils in einer chelatisierten Enolform vor.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,2-Dimethylisobutylpivalat (III)  
(150mg in 0,4ml  $\text{CCl}_4$ )



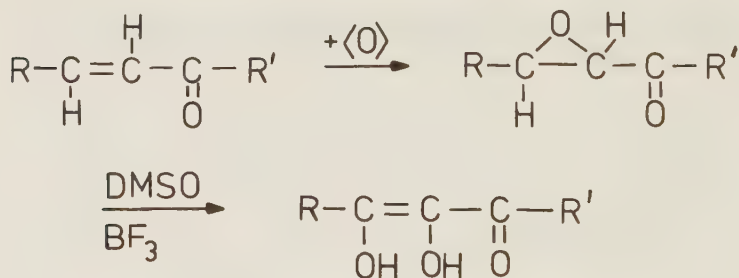
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,2,6,6-Tetramethylheptandion-3,5 (II)  
(90mg in 0,4ml  $\text{CCl}_4$ )

Auch hier sind große Unterschiede festzustellen. Die tert-Butylgruppen von (II) absorbieren bei gleicher Frequenz, weil sie, wegen der schnellen Fluktuation der Bindungen im Chelat identische chemische Umgebungen haben (8,86 $\tau$ ). Die Chelatpro-

tonen kommen bei Verschiebungen von 4,88 $\tau$  und -3 $\tau$ . Die nicht identischen tert-Butylgruppen von (III) kommen bei 9,15 $\tau$  und 8,91 $\tau$ , die Gruppierung O-CH-CH<sub>3</sub> zeigt sich als Quartett bei 5,48 $\tau$  und 8,96 $\tau$  mit einer Kopplungskonstante von 12Hz.

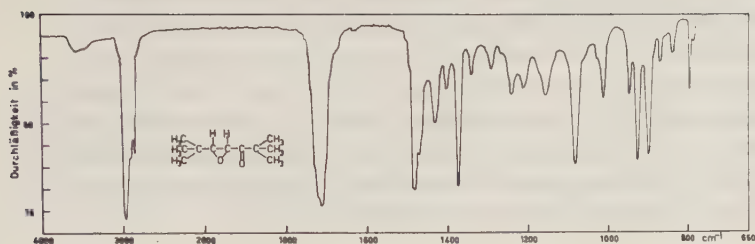
## 2.1.2 Synthese des Di-tert-butylreduktions.

Ausgehend von (I) bot sich die elegante Synthese von T.Cohen und T.Tsui<sup>17)</sup> an. Die Autoren wandten die bekannte Isomerisierung von Oxiranen in Acyloine mit Bortrifluorid in Dimethylsulfoxid<sup>18, 19, 20)</sup> auf  $\alpha$ -Acyloxirane an. Dabei erhielten sie in einem Schritt die Reduktionstufe.



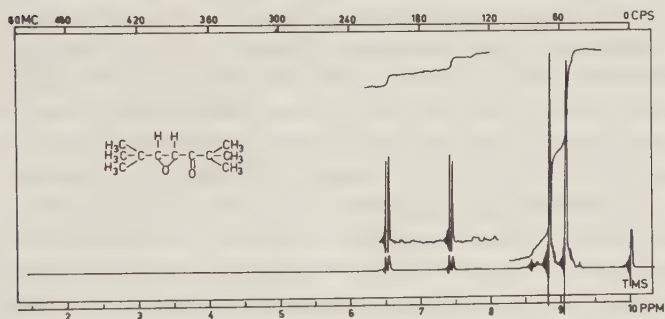
Wir mußten bei unseren Syntheseversuchen die negativen Erfahrungen von K.Schank und D.Wessling<sup>21)</sup> machen, die diesen Weg für ungeeignet zur Darstellung von Ringreduktionen mittlerer Größe befanden. Wir konnten zwar das 1-tert-Butyl-2-pivaloyloxiran (IV) durch alkalische Epoxidierung mit Hydroperoxid rein darstellen, die oxidative Isomerisierung gelang jedoch nicht.

Durch Erhitzen des Oxirans (IV) mit Triphenylphosphin konnte das Ausgangsolefin (I) aus dem Reaktionsgemisch durch Sublimation zurückgewonnen werden.



IR-Spektrum von 1-tert-Butyl-2-pivaloyloxiran (in KBr) (IV).

Die Banden bei  $800\text{cm}^{-1}$ ,  $900\text{cm}^{-1}$ ,  $1155\text{cm}^{-1}$  und  $1240\text{cm}^{-1}$  können der Epoxidfunktion zugeordnet werden<sup>22-25</sup>.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1-tert-Butyl-2-pivaloyloxiran (80mg in 0,4ml  $\text{CCl}_4$ ) (IV).

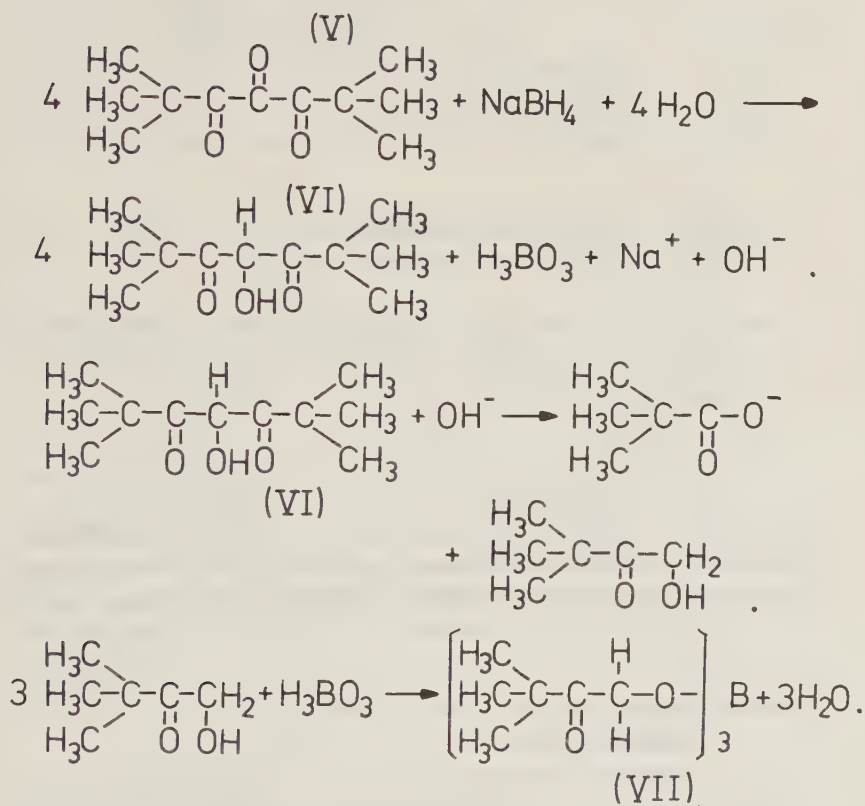
Das Spektrum hat die erwartete Struktur, interessant sind jedoch die Änderungen in den chemischen Verschiebungen, die durch die Einführung der Epoxid-Gruppe hervorgerufen werden. Die tert-Butylgruppe, die direkt an den Oxiranring gebunden ist, erscheint nach höherem Feld verschoben, sie liegt jetzt bei  $9,07\tau$ , weil die Mesomerie des  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -Systems von (I), die

zur Verminderung der Elektronendichte am Kohlenstoffatom 3 geführt hat, durchbrochen ist. Aus dem gleichen Grund erniedrigt sich die Verschiebung der zweiten tert-Butylgruppe auf 8,84 $\tau$ . Die zwei Protonen am Epoxidring bilden wieder ein AB-System, das jetzt bei 6,44 $\tau$  und 7,42 $\tau$  zentriert ist, eine Folge der besonderen Bindungsverhältnisse im Oxiraning<sup>25-27</sup>). Die Kopplungskonstante von 2,5 Hz deutet auf trans-Ständigkeit der beiden Wasserstoffatome hin<sup>28</sup>).

Für den Übergang von der Diketonstufe zum Redukton bieten sich vielfältige Reaktionsmöglichkeiten an<sup>29</sup>). Als einzig gangbarer Weg erwies sich für uns die Oxidation von (II) zu 2,2,6,6-Tetramethylheptantrion-3,4,5 (V) mit nitrosen Gasen bei -40°C<sup>30</sup>) mit anschließender selektiver Reduktion zur  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform des Di-tert-butylreduktons, dem 2,2,6,6-Tetramethylheptandion-3,5-ol-4 (VI). Die Reduktion mit Natriumboratan scheiterte, obwohl es zur Lösung dieses Problems prädestiniert erschien. Natriumboratan hat nämlich die günstige Eigenschaft, einen chelat-stabilisierten Körper nicht mehr weiter zu reduzieren, wie G.Hesse und B.Webling<sup>7</sup>) anhand der Darstellung der Tetramethylreduktinsäure aus Tetramethylcyclopentantrion, sowie andere Autoren<sup>31</sup>) an verschiedenen Beispielen zeigten. In unserem Fall führte die durch den Fortgang der Reaktion entstehende Basizität in der Lösung zu einer Säurespaltung des schon entstandenen Reduktions (VI) mit anschließender Veresterung des hydroxylhaltigen Bruchstückes mit Borsäure zu (VII) nach dem Mechanismus von Seite 11.

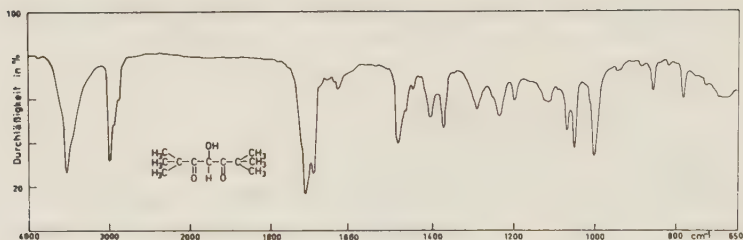
Diese Folgereaktionen waren bei Verwendung von Natriumdithionit nicht zu befürchten, da die Oxidationsprodukte des Dithionits neutral reagieren. Wir erhielten, in wässrig-methanolischer Lösung arbeitend, das Redukton (VI) in Form farbloser Kristalle, die nach mehrfacher Sublimation bei 39°C schmolzen.

Mechanismus der Reduktion von (V) mit Natriumborarat:

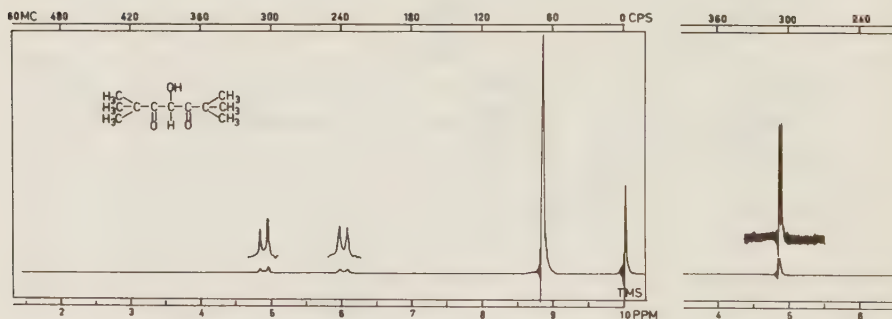


#### 2.1.2.1 Strukturbeweis des Di-tert-butylreduktions (V)

Es treten alle für tert-Butylgruppen charakteristische Banden auf ( 2975, 2850, 1370 und 1095  $\text{cm}^{-1}$  ). Aus der Form der OH-Bande bei 3500  $\text{cm}^{-1}$  kann auf eine schwache Wasserstoffbrückenbindung geschlossen werden.



IR-Spektrum von Di-tert-butylreduktion (VI) (in KBr).



a)

b)

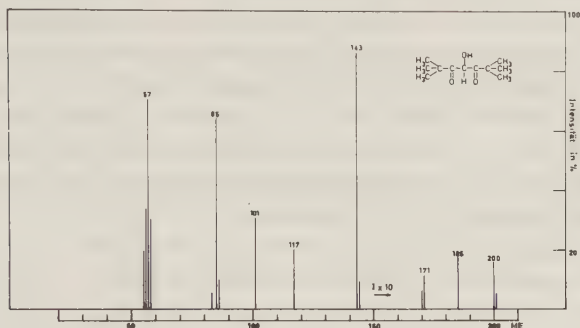
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Di-tert-butylreduktion (VI)

a) 30mg in 0,4ml CDCl<sub>3</sub>

b) Die gleiche Probe mit HCl-Gas versetzt.

Das Spektrum a) zeigt das Signal der beiden identischen tert-Butylgruppen bei 8,87τ. Zentriert bei 6,01τ und 4,87τ erscheinen zwei Dubletts, deren Integration zwei Wasserstoffatomen entspricht. Es handelt sich um den nicht sehr häufigen Fall einer Kopplung eines OH- und eines CH-Protons zu einem AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 6,2Hz. Teil b) zeigt dieselbe Probe, der etwas HCl-Gas zugesetzt wurde. Infolge des jetzt möglichen Austausches des OH-Protons mit dem Säureproton ist die Kopplung aufgehoben, die

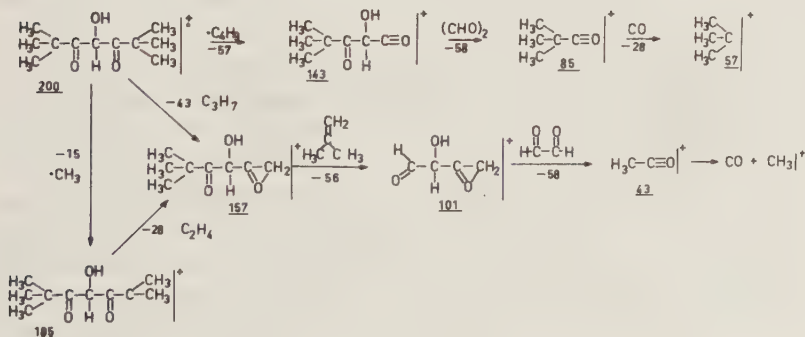
beiden Protonen erscheinen als zwei Singulets. Die chemische Verschiebung des CH-Protons bleibt unverändert bei 4,87 $\tau$ , das Hydroxylproton kommt jetzt bei 4,90 $\tau$ .



Massenspektrum von Di-tert-butylreduktion (VI).

Das Zerfallsschema 1 zeigt das Zustandekommen aller grösseren Peaks. Das Molekulation hat eine Masse von 200 ME, die auftretenden Peaks können einer Hauptzerfallsreihe zugeordnet werden, die von einer Nebenreaktion begleitet wird.

Schema 1:

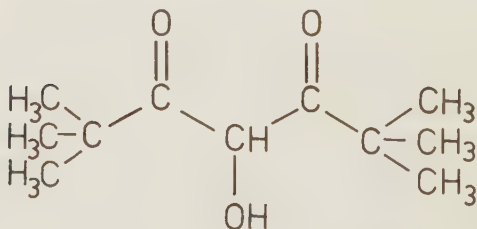


## 2.1.2.2 Chemische Eigenschaften des Di-tert-butylreduktions (VI).

Von den vielen Methoden, aci-Reduktone qualitativ nachzuweisen, haben wir die wichtigsten auf (VI) angewandt.

- 1) Es wurde kein Hinweis auf eine Reduktionswirkung im Sauren gefunden. 0,1n Jodlösung wurde weder in 2n Schwefelsäure, noch in Eisessig oder in auf  $p_{H^6}$  gepufferter Lösung von (VI) entfärbt. Es gelang auch nicht, (VI) über eine Protonierung zur Oxoniumform in konzentrierter Schwefelsäure zu einer Reduktionswirkung zu zwingen.
- 2) Tillmann's Reagens, in einem Phosphatpuffer gelöst, wurde (VI) ebenfalls nicht entfärbt.
- 3) Die für aci-Reduktone charakteristische Eisen-(III)-chlorid-Reaktion konnte nicht beobachtet werden.
- 4) Fehling'sche Lösung wurde bereits in der Kälte reduziert, doch ist es wahrscheinlich das durch Säurespaltung des Reduktions entstandene Endiol des 2,2-Dimethylbutanol-4-on-3, das die Reduktionswirkung entfaltet.

Aus all dem, sowie aus IR- und Kernresonanz-Spektrum kann schlüssig abgeleitet werden, daß (VI) ausschließlich in der  $\beta$ -Dicarbonylform vorliegt.



(VI)

### 2.1.3 Folgerungen aus dem chemischen und spektroskopischen Verhalten.

Das chemische und spektroskopische Verhalten des Di-tert-butylreduktions (VI) erbrachte in keinerlei Hinsicht Beweise für eine Tautomerisierung der  $\beta$ -Dicarbonylform in die aci-Form. Hierfür können Begründungen gegeben werden, woraus sich wiederum Anregungen für einen Umbau des Moleküls ergeben:

Das Gleichgewicht Acyloin-Endiol liegt im allgemeinen Fall auf der Seite des energieärmeren Acyloins. Um dem Endiol eine Bildungsmöglichkeit zu geben, muß die Energiedifferenz erniedrigt werden. Dies kann geschehen

- a) durch stark elektropositive Gruppen in einer oder beiden  $\alpha$ -Positionen,
- b) durch die Stabilisierung der Endiolform, der man die Bildung von Chelaten durch die Auswahl sterisch geeigneter Substituenten ermöglicht.

In unserem Reduktion (VI) erhöhen dagegen die beiden stark elektronegativen tert-Butylgruppen einerseits die Energiedifferenz, andererseits verhindern sie durch ihre Raumerfüllung die Ausbildung eines Bis-Fünfringchelates, wozu die planare Einstellung der funktionellen Gruppe notwendig wäre. Die neu einzubauenden Reste müssen deshalb kleiner, oder wenigstens in einer Richtung ihrer räumlichen Ausdehnung abgeflacht sein, und stärker elektropositiv als tert-Butyl.

- 1) Die Trifluormethylgruppe ist ein Substituent, der beiden Anforderungen genügt.

Es gibt in der Literatur einen Hinweis auf den Einfluß der Trifluormethylgruppe auf ein einfaches Acyloin. W.R.Nes und A.Burger<sup>32)</sup> erhielten bei der alkalischen Hydrolyse von 1-Phenyl-1-brom-3,3,3-trifluoraceton und anschließen der Neutralisation sofort 1-Phenyl-3,3,3-trifluorpropendiol-1,2. Erst unter dem Einfluß von alkoholischer Salzsäure lagert sich das Endiol irreversibel um, jedoch nicht

in das erwartete 1-Phenyl-1-Hydroxy-3,3,3-trifluoraceton sondern in 2-Hydroxy-3,3,3-trifluorpropiofenon. Interessant ist auch, daß die Acyloinform bereits bei 0°C reduzierend wirkt, während das Endiol dies erst bei 40°C tut.

Ein 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-ol-3 müßte also durchaus zur Enolisierung gebracht werden können.

2) Die tert-Butylgruppe könnte auf einer Seite dadurch "abgeflacht" werden, daß man zwei Methylgruppen durch eine C-C Bindung verknüpft, sodaß man zum 1-Methylcyclopropylrest gelangt. Damit hätte man mit der Verkleinerung des Restes gleichzeitig eine Steigerung seiner Elektropositivität bewirkt.

3) Als dritte Möglichkeit bliebe der Ersatz einer tert-Butylgruppe durch Phenyl. Zwar kann das bekannte Diphenylreduktion<sup>33)</sup> in seiner aci-Form weder als Fünf- noch als Sechsringchelate formuliert werden, weil sich dabei die beiden Ringströme der Aromaten direkt gegenüberstehen würden, tert-Butyl und Phenyl sollten aber die ebene Einstellung der funktionellen Gruppe nicht behindern.

## 2.2        Synthese des Trifluormethyl-tert-butylreduktions.

### 2.2.1     Ausgangsprodukte.

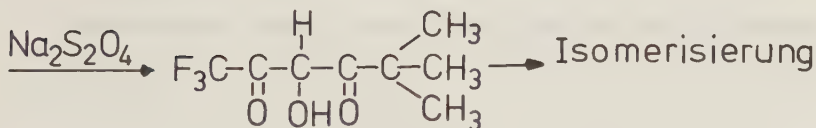
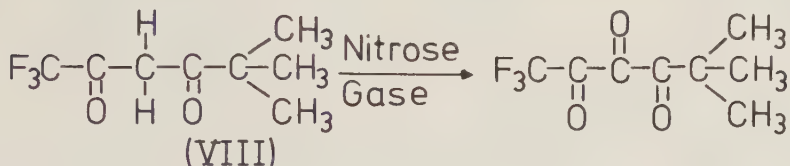
Auf der Suche nach Substanzen, die das geeignete Gerüst besitzen und bereits am Kohlenstoffatom 1 perfluoriert sind, stieß man nur auf das  $\beta$ -Diketon 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (VIII). Diese Substanz (und andere fluoriierte  $\beta$ -Diketone) dient hauptsächlich zur Darstellung flüchtiger Schwermetallkomplexe<sup>34)</sup>, Derivate und Umsetzungen organischer Art sind offenbar wenig gemacht worden.

Die meisten von uns mit Verbindung (VIII) durchgeführten Versuche wurden auch mit 1,1,1-Trifluor-4-phenylbu-

tandion-2,4 (IX) gemacht, weil (IX) und seine Derivate kristallisierten und daher wesentlich leichter analysenrein zu erhalten waren. In wenigen Fällen wurde auch Hexafluoracetylaceton (X) eingesetzt, dies aber nur, wenn die betreffende Reaktion bereits gesichert war und das gewünschte Produkt erbrachte.

## 2.2.2 Oxidation von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (VIII).

Ausgehend von der Synthese des Di-tert-butylreduktions (VI) sollte (VIII) der gleichen Reaktion unterworfen werden:

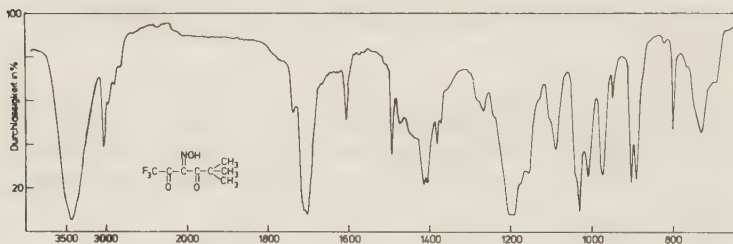


Dieser Weg scheiterte, weil die Triketonstufe nicht zu erreichen war, obwohl Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und -zeit vielfach variiert wurden. Es wurde in allen Fällen eine ölige gelbe Flüssigkeit isoliert, deren Zusammensetzung je nach Reaktionsbedingung unterschiedlich war. Aufteilung der Gemische in Fraktionen mit engen Siedebereichen und deren massenspektroskopische Untersuchung ergaben keinen Hinweis auf das angestrebte Triketon.

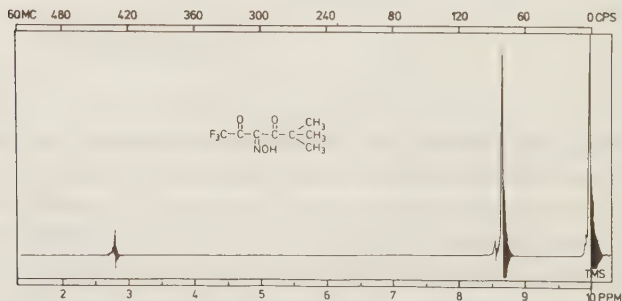
Beim Einsatz von 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion (IX) anstelle von (VIII) ergaben sich die gleichen Befunde.

Unter genau fixierten Bedingungen konnten die Oxime 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (XI), und 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-4-phenylbutandion-2,4 (XII) isoliert werden:

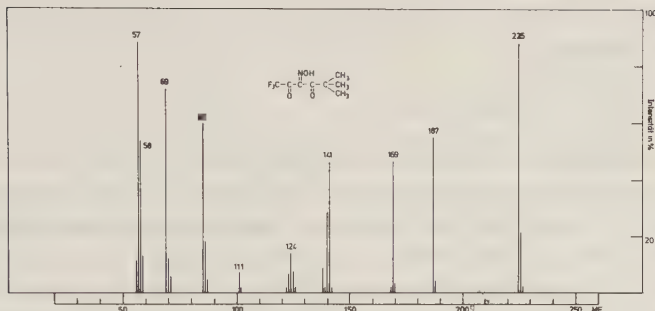
Arbeitet man in absolutem Cyclohexan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und leitet die genau äquivalente Menge an nitrosen Gasen durch die Lösung, so fällt nach einigen Stunden das kristalline Oxim aus.



IR-Spektrum von 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (in KBr) (XI).

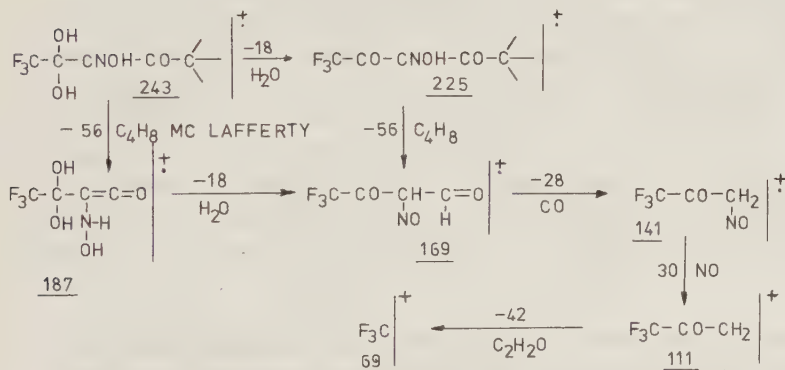


$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (XI) (30mg in 0,4ml  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$  1:1).



Massenspektrum von 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (XI).

Schema 2:



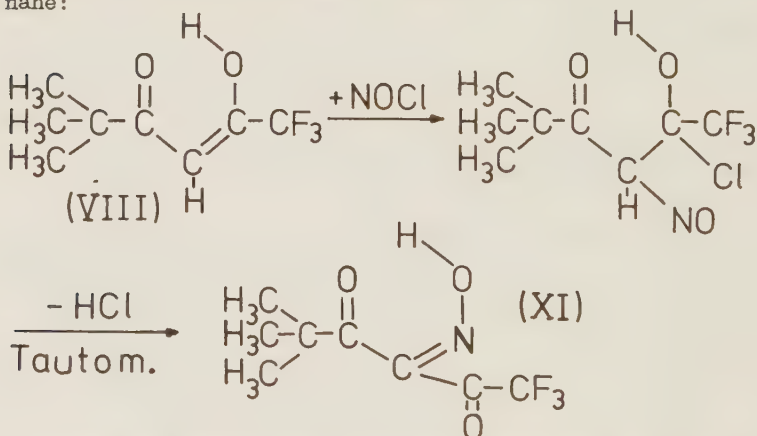
Da die Oxime (XI) und (XII) einige synthetische Perspektiven eröffneten, wurden sie auf andere Weise mit besseren Ausbeuten dargestellt:

- 1) Aus Diketon und Äthylnitrit<sup>35)</sup>.
- 2) Aus Diketon und Nitrosylchlorid<sup>36,37)</sup>. Aus der Beob-

achtung des Ablaufs dieser Reaktion konnte der Grund für das Scheitern der Oxidation mit nitrosen Gasen abgeleitet werden.

### 2.2.2.1 Mechanismus.

Kondensiert man das Nitrosylchlorid in eine auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung des Diketons, so entsteht eine tiefrote klare Lösung, aus der sich auch nach dem Auftauen keine Oximkristalle abscheiden. Selbst tagelanges Stehenlassen der Lösung im verschlossenen Kolben verursacht keine Trübung. Erst beim Durchleiten eines starken Stickstoffstromes beginnt, unter Emission von Chlorwasserstoff, das Oxim auszufallen. Das legt folgende Reaktionsschritte nahe:



Wegen der großen Empfindlichkeit der Oxime (XI) und (XII) gegen Säuren, die bei Verseifungsversuchen zur Zerstörung der Moleküle führte, darf bei der Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Oxims die Säurekonzentration nicht zu groß werden. Der Chlorwasserstoff läßt sich im Stickstoffstrom hinreichend schnell entfernen, um gute Ausbeuten zu erzielen. Ein Kontrollversuch bestätigt dies eindeutig: Läßt man die Reaktionslösung nur an Luft stehen, so scheidet sich nur wenig Oxim ab; es entstehen überwiegend ölige Produkte. Da die bei der Oxi-

dation mit nitrosen Gasen entstehende salpetrige Säure nicht so leicht entfernt werden kann, führt deren Reaktion mit dem bereits gebildeten Oxim zur Zerstörung des Moleküls und nicht wie bei dem Diketon (II) zum Triketon (V).

Aus Hexafluoracetylaceton konnte durch keine der drei Reaktionen das Oxim erhalten werden.

#### 2.2.2.2 Reaktionen mit den Oximen (XI) und (XII).

Nachdem eine Verseifung der Oxime auch im schwach alkalischen Medium schon zur Säurespaltung geführt hatte, wurde versucht, die Hydroximinogruppe spezifisch zum Amin zu reduzieren.

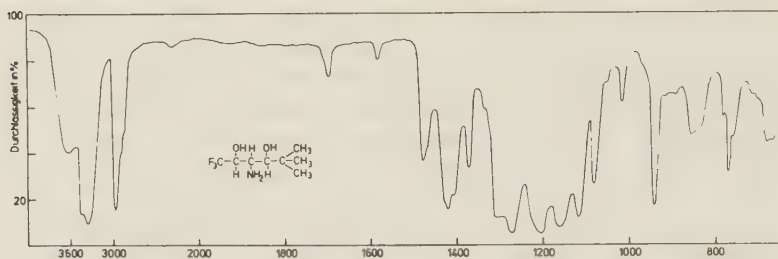
##### a) Hydrierungen:

Es wurde immer bei Normaldruck hydriert, da bei Druckhydrierungen alle funktionellen Gruppen reduziert worden wären<sup>38)</sup>. Mit Raney-Nickel und Palladium konnte sowohl in Methanol, als auch unter acylierenden Bedingungen in Acetanhydrid kein Umsatz an (XI) und (XII) festgestellt werden<sup>39,40)</sup>. Der aktivere Katalysator Platin führte zu einem Gemisch, in dem alle Reduktionsstufen der Carbonyl- und der Hydroximino-Gruppen zu finden waren, in der Verbindung (XII) wurde zusätzlich der aromatische Substituent hydriert.

##### b) Reduktion mit komplexen Metallhydriden:

Von der Reduktion mit Natriumborarat hatten wir erwartet, daß sie auf der Stufe des  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -diketons zum Stillstand kommt, denn dieses Aminoreduktion sollte durch Wasserstoffbrücken stabilisiert sein, und somit einer weiteren Einwirkung entzogen. Aus dem Oxim (XI) konnten wir jedoch in guter Ausbeute 3-Amino-2,4-dihydroxy-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexan erhalten (XIII).

Die identische Verbindung entstand bei der Reduktion von (XI) mit Lithiumalanat, in diesem Fall jedoch wie zu erwarten war.

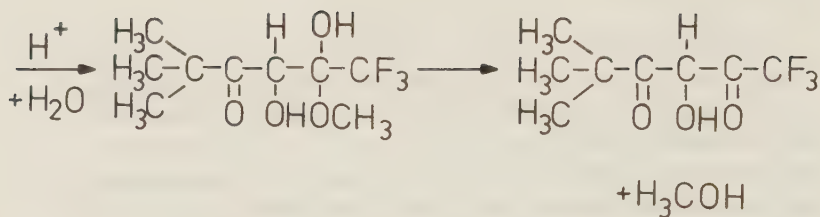


IR-Spektrum von 3-Amino-2,4-dihydroxy-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexan (XIII) (in KBr).

Eine direkte Einführung der Aminogruppe in das Diketon (VIII) mit Phenylhydrazin in Acetanhydrid<sup>41)</sup> scheiterte.

Die Anwendung eines anderen spezifischen Reduktionsmittels sollte direkt von der Hydroximinogruppe zur Carbonylfunktion führen. Titan-III-chlorid hat die Eigenschaft, die Hydroximinogruppe zur Iminogruppe zu reduzieren, welche nachfolgend vom Reaktionsmedium Acetatpuffer zum Keton verseift wird. Diese Methode wurde jedoch nur an Monoximen von  $\alpha$ -Diketonen erprobt<sup>42)</sup>. Die Anwendung auf unsere Oxime (XI) und (XII) brachte das befürchtete Ergebnis: zwar wurde die äquivalente Menge der violetten Titan-III-chloridlösung entfärbt, doch konnte nur ein Öl isoliert werden, das in seiner Zusammensetzung an jenes, bei der Oxidation von (VIII) und (IX) mit nitrosen Gasen anfallende erinnerte. Offenbar reicht die Säurestärke des Acetatpuffers aus, die Oxime zu zerstören, das dabei freigesetzte Hydroxylamin wird von Titan-III-chlorid reduziert und täuscht einen ordnungsgemäßen Ablauf der Reaktion vor. Bei Kontrollversuchen mit den Oximen des Dibenzoylmethans und des Dipivaloylmethans<sup>43)</sup>, die beide im schwach sauren Medium stabil sind, konnten Diphenylpropantrionhydrat und Di-tert-butylpropantrion isoliert werden.





### 2.2.3.1 Enoläther.

Bei den einfachen Vinyläthern, reaktiven Derivaten von Aldehyden und Ketonen, ist die Elektronendichte am  $\beta$ -Kohlenstoffatom gegenüber der von Olefinen leicht erhöht. In ihren chemischen Eigenschaften sind Enoläther zwischen Olefinen und Enaminen angesiedelt. Sie zeigen drei grundlegende Reaktionsmöglichkeiten:

- 1) Kationische Polymerisation.
- 2) Reaktionen mit H-X Verbindungen, wobei die den Enoläthern zugrunde liegenden Carbonylverbindungen oder deren Derivate entstehen.
- 3) Reaktionen mit A-X Verbindungen, bei denen es zu einer Bindung zwischen A und dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Enoläthers kommt. Es können Additions- oder Substitutionsprodukte entstehen.

Die Enoläther von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern,  $\beta$ -Ketoaldehyden und  $\beta$ -Diketonen zeigen, im Bezug auf ihre Bildungsweisen und ihre Eigenschaften, häufig erhebliche Abweichungen von den einfachen Vinyläthern, zu denen sie an sich gehören. Zu ihrer Darstellung gibt es eine Reihe von Methoden:

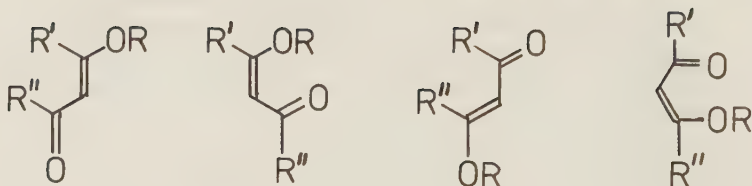
- 1) Verätherung der freien Enole mit Alkohol und Mineralsäure<sup>44)</sup>. Acyclische  $\beta$ -Diketone lassen sich oft nur in schlechten Ausbeuten in ihre Enoläther überführen.

- 2) Alkylierung mit stark polaren Halogenverbindungen wie Monochlordimethyläther<sup>45,46</sup>). Mit Alkylhalogeniden und Dialkylsulfaten erfolgt häufig O-Alkylierung.
- 3) Abspaltung von Alkohol aus Acetalen unter verschiedenartigen Bedingungen<sup>47-49</sup>).
- 4) Alkylierung mit Trialkyloxoniumsalzen<sup>50</sup>).
- 5) Reaktion mit Fluorsulfonsäuremethylester<sup>51</sup>).
- 6) Methylierung mit Diazomethan<sup>52-55</sup>). C-Methylierungen entstehen nur in untergeordnetem Maß, die O-Methylierungen verlaufen umso schneller und glatter, je stärker sauer die Enolform der  $\beta$ -Keto-Verbindung reagiert. Bei schwach sauren, langsam reagierenden  $\beta$ -Diketonen bilden sich häufig Exo-Epoxide<sup>56,57</sup>).

Das Reaktionsverhalten wird entscheidend geprägt von der mesomeren Wechselwirkung eines freien p-Elektronenpaares am Äthersauerstoff mit der C=C und der C=O Doppelbindung. Eine experimentell meßbare Größe für diese Wechselwirkung liefert die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Aus der chemischen Verschiebung des  $\beta$ -Wasserstoffatoms und den Kopplungskonstanten können Schlüsse auf die Mesomerieverhältnisse und die sterische Anordnung gezogen werden<sup>58,59</sup>). Im allgemeinen ist bei den Enoläthern von  $\beta$ -Diketonen die Elektronendichte am  $\beta$ -Kohlenstoff herabgesetzt, ein elektrophiler Angriff erleichtert.

Weiterhin sind die Erscheinungsformen der Enoläther offenkettiger  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen vielgestaltiger als die einfacher Ketone:

Sind die beiden Reste der  $\beta$ -Dicarbonylverbindung verschieden, die Enolisierungstendenzen der beiden Carboxylfunktionen aber von vergleichbarer Größenordnung, so sind zwei konstitutionell verschiedene Enoläther möglich, von denen wiederum jeder in einer cis und einer trans Konfiguration auftreten kann.



Die tatsächlichen Verhältnisse weichen von diesem idealen Fall häufig sehr stark ab. So dominieren bei den chelatstabilisierten cis-Enolen der  $\beta$ -Ketocarbonsäureester offenbar diejenigen Grenzformen, bei denen sich die Ketocarboxylgruppen als enolisiert darstellen. Verätherung führt deshalb überwiegend zu den Enoläthern der Ketongruppen <sup>60)</sup>.

Andererseits kann der Chelatring eine so große Verminderung der Reaktionsfähigkeit hervorrufen, daß nur das trans-Enol des Gleichgewichts veräthert wird. Aus dem cis-trans-Gleichgewicht des Formylessigesters kann mit Diazomethan die trans-Form als Enolmethyläther abgetrennt werden, wenn man unter Ausschluß von Wasser, Methanol usw. arbeitet, die auch die Alkylierung des cis-Chelats katalysieren würden <sup>61,62)</sup>.

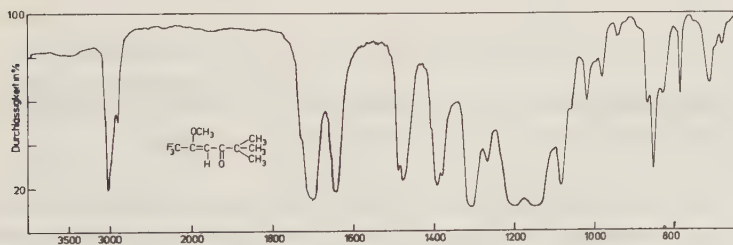
2.2.3.2 Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-enoläther (XIV) und 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4-enolmethyläther (XV).

In der Literatur waren keine Hinweise auf Enoläther von aliphatischen fluorierten  $\beta$ -Diketonen zu finden. Wir ver-

suchten daher, die  $\beta$ -Diketone (VIII), (IX) und (X) mit Hilfe dreier Methoden in ihre Enoläther überzuführen. Es gelang, (VIII) und (IX) sowohl mit ätherischer Diazomethanlösung als auch mit Fluorsulfonsäuremethylester in ihre Enolmethyläther (XIV) und (XV) umzuwandeln, mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat konnte keine Umsetzung festgestellt werden. Hexafluoracetylaceton wurde von keinem der Methylierungsreagentien angegriffen. Auch das zu Vergleichszwecken sich anbietende Dipivaloylmethan (II) widersetzte sich unseren Bemühungen.

Da wir in hydrophoben Lösungsmitteln arbeiteten war zu erwarten, daß die cis-Enolmethyläther entstehen. Die enolische Gruppierung liegt auf der Seite der Trifluormethylgruppe. Die Beweise liefern die spektroskopischen Daten.

2.2.3.3 Strukturbeweis von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-enolmethyläther (XIV) und 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4-enolmethyläther (XV).

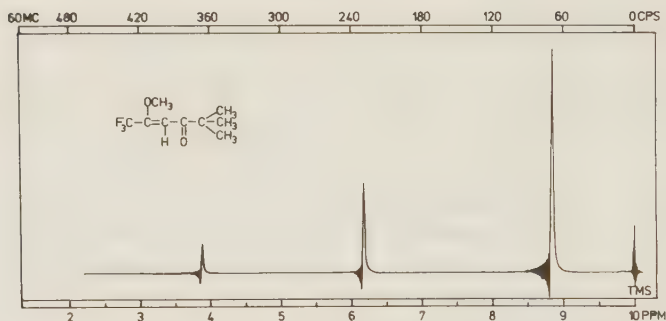


IR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-enolmethyläther (als Film) (XIV).

Die Lage der Carbonylbande bei  $1700\text{cm}^{-1}$  läßt darauf schließen, daß die Ketogruppe nicht neben der stark elektropositiven Trifluormethylgruppe steht, da diese eine

Verschiebung der Bandenlage nach kürzeren Wellenlängen bewirken müßte. Die C=C Doppelbindung absorbiert bei  $1645\text{cm}^{-1}$ .

Im Enoläther (XV) sind wegen der Konjugation mit dem Phenylring die entsprechenden Banden nach längeren Wellenlängen verschoben, die C=O nach  $1645\text{cm}^{-1}$ , die C=C nach  $1605\text{cm}^{-1}$ .

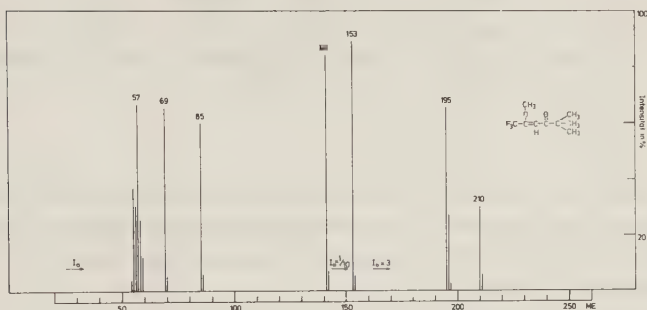


$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-enolmethyläther (XIV) (60mg in 0,4ml  $\text{CCl}_4$ ).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (XIV) zeigt die erwartete einfache Struktur. Die neun Protonen der tert-Butylgruppe treten bei  $8,85\tau$  in Resonanz, das olefinische bei  $3,85\tau$ . Sie erfuhren damit durch den Einbau der Methoxylgruppe nur unwesentliche Veränderungen in ihren chemischen Verschiebungen gegenüber dem Ausgangsdiketon (VIII). Dort liegen die entsprechenden Peaks bei  $8,85\tau$  und  $4,1\tau$ . Die Enolmethyläthergruppierung absorbiert bei  $6,2\tau$ .

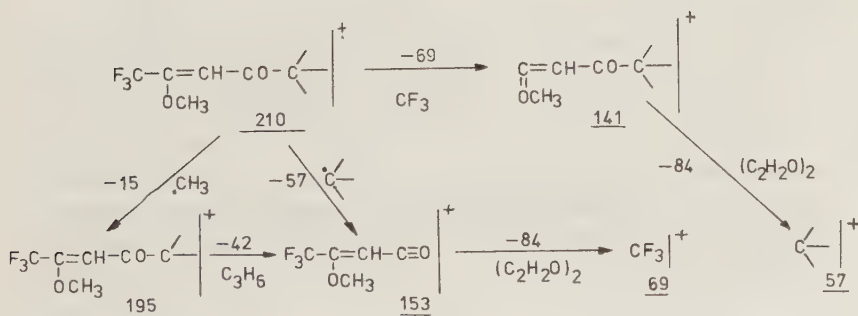
Das olefinische Proton von (XV) ist wegen der in Konjugation zum Phenylring stehenden C=C Doppelbindung nach tie-

fem Feld verschoben (3,4 $\tau$ ), während die Methoxylgruppe wieder bei 6,2 $\tau$  kommt. Die fünf Phenylprotonen absorbieren als breites Multiplett zwischen 2,0 $\tau$  und 2,8 $\tau$ .

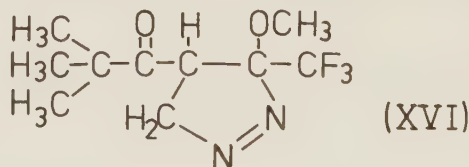


Massenspektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-enolmethyläther (XIV).

Schema 3:

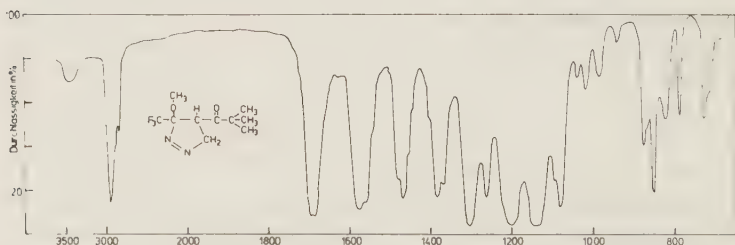


Die Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexan-2,4-enolmethyläther (XIV) aus dem Diketon (VIII) und ätherischer Diazomethanolösung wurde gestört durch das Weiterreagieren von (XIV) mit einem zweiten Molekül Diazomethan. Dabei findet eine 1,3-dipolare Cycloaddition zum 3-Methoxy-3-trifluormethyl-4-pivaloylpyrazolin statt.



Die Entstehung des unerwünschten Produktes (XVI) konnte unterdrückt werden, wenn man in stark verdünnter Lösung arbeitete und das Zutropfen der Diazomethanolösung über mehrere Stunden ausdehnte.

Bei der Reaktion von (IX) mit Diazomethan konnte das analoge Produkt nicht beobachtet werden.

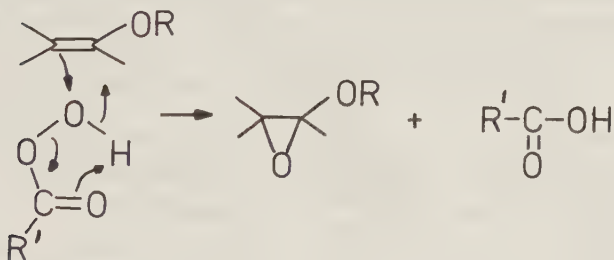


IR-Spektrum von 3-Methoxy-3-trifluormethyl-4-pivaloylpyrazolin (XVI) (in KBr).

#### 2.2.3.4 Allgemeines zur Epoxidierung von Enoläthern.

Die Epoxidierung einer C=C Doppelbindung kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. Zum einen kann nach der von N.Prileschajew<sup>63)</sup> ausgearbeiteten Methode mit Peroxocarbonsäuren oxidiert werden, zum anderen nach E.Weitz und A.Scheffer<sup>64)</sup> mit Wasserstoffperoxid im alkalischen Medium.

Aus dem Mechanismus der Reaktion mit Peroxocarbonsäuren geht hervor, daß nur elektronenreiche C=C Doppelbindungen einem Persäureangriff zugänglich sind, denn der erste Schritt besteht in einem elektrophilen Angriff auf das Olefin:

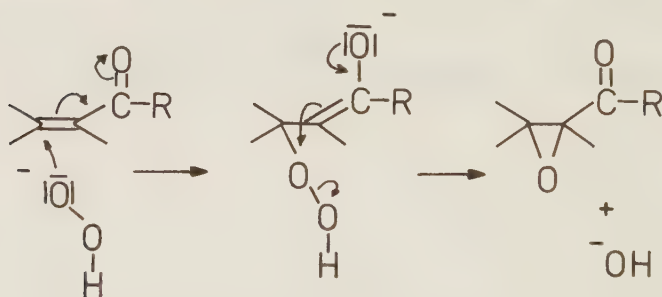


So wurden Epoxidierungen von einfachen Vinyläthern mit unterschiedlichen Persäuren in der Literatur häufig beschrieben<sup>65-68)</sup>, doch können erst in jüngerer Zeit derartige Enolätherepoxide als gesichert angesehen werden, nachdem die Reaktionsbedingungen der Säureempfindlichkeit dieser Substanzklasse angepaßt worden waren<sup>69)</sup>. Die Reaktionszeiten in gepufferten Lösungen wurden drastisch auf wenige Minuten, ja Sekunden gekürzt; sofortige Filtration über basische Sorbentien stabilisierten die Epoxide in säurefreien Lösungsmitteln.

K.Schank und Mitarbeiter erweiterten den Anwendungsbe-  
reich der Persäure-Epoxidation um die Gruppe der  $\alpha$ -Acyl-  
vinyläther<sup>70)</sup>. Sie gelangten damit zur Klasse der  $\alpha$ -Acyl-  
glycidäther, deren Isomerisierung zu Reduktonen führte.

Ausgangsverbindungen für diese Synthese sind cyclische  
Acyloine mittlerer Ringgröße, die gut zugänglich sind durch  
Ringschluß von  $\alpha$ - $\omega$ -Dicarboxylaten. Oxidation zu  $\alpha$ -Diketo-  
nen, Ketalisierung einer Carbonylgruppe und katalytische  
Abspaltung von Alkohol führte zu den  $\alpha$ -Acylvinyläthern,  
deren C=C Doppelbindungen so genügend elektronenreich sind,  
daß ein elektrophiler Angriff möglich ist.

Elektronenarme Olefine, zum Beispiel solche, die in Kon-  
jugation zu Carbonylgruppen stehen, lassen sich nur im al-  
kalischen Medium mit Hydroperoxid oder seinen Derivaten  
epoxidieren:



Mit dieser Methode lassen sich sogar alkaliempfindliche  
Substanzen wie Acrolein epoxidieren, wenn der  $p_H$ -Wert bei  
acht gehalten wird<sup>71)</sup>. Dagegen sind alkalische Epoxidierung-  
en von  $\beta$ -Acylvinyläthern nicht beschrieben.

2.2.3.5 Versuche zur Epoxidierung der Enoläther  
1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-  
enolmethyläther und 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-  
butandion-2,4-enolmethyläther.

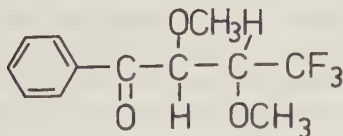
Die C=C Doppelbindungen unserer Enoläther (XIV) und (XV) erachteten wir für so elektronenarm, daß sie einer Persäureoxidation nicht zugänglich sein sollten. Dies wurde durch Versuche bestätigt: Beide Enoläther wurden nach Zugabe von Peressigsäure, Monoperphthalsäure oder Perbenzoesäure, auch in gepufferter Lösung langsam verseift zu den Diketonen (VIII) und (IX), Oxidation wurde nicht beobachtet. Nach Oxidation mit m-Chlorperbenzoesäure konnten aus den Reaktionslösungen keine einheitlichen Substanzen mehr isoliert werden.

Wir arbeiteten daher mit 30 prozentiger Hydroperoxidlösung im alkalischen Medium.

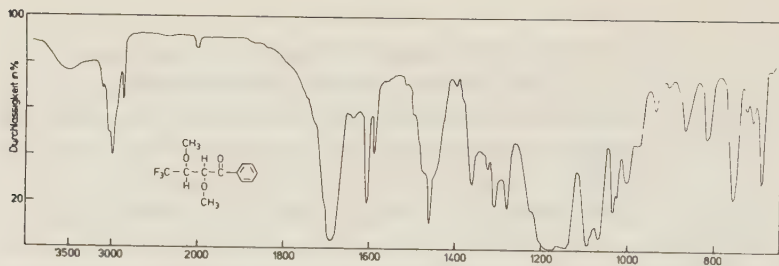
Da die Verbindung (XV) unter diesen Bedingungen eine einheitliche Substanz ergab, sei diese zunächst beschrieben.

2.2.3.5.1 Anlagerung von Methanol an 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4-enolmethyläther mit Hydroperoxy-anion als Katalysator.

Der Enoläther (XV) wurde in methanolischer Lösung, die mit wässriger Natronlauge auf etwa zwei-normal eingestellt war, vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Dann wurde 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht über +5°C anstieg und so lange, bis die Reaktionslösung gegen eine saure Jodidlösung oxidierend wirkte. Die Aufarbeitung ergab überraschenderweise 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2,3-dimethoxybutanon-4 (XVII).

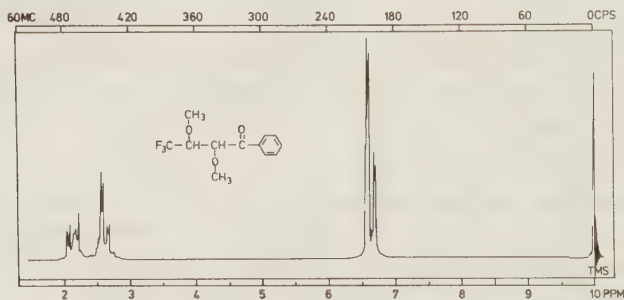


(XVII)



IR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2,3-dimethoxybutanon-4 (XVII)(als Film).

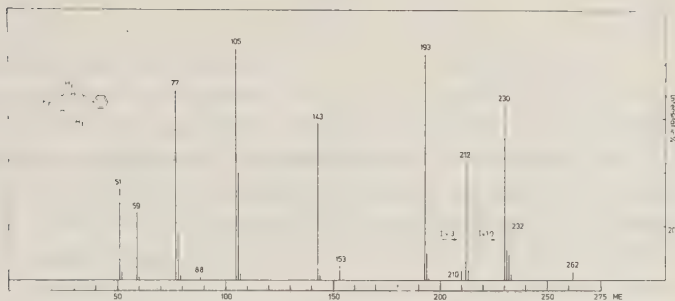
Im C-H Valenzbereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$  sind aliphatische und aromatische Protonen zu sehen, die tiefe Bande bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  kommt der in Konjugation zum Phenylkern stehenden Keto-Gruppe zu. Im Bereich zwischen  $1070$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  absorbieren die C-F Bindungen und die Äther-Gruppen, die C-H Valenzschwingungen der letzteren sind bei  $2800\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.



<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2,3-dimethoxybutanon-4 (XVII)(in Hexadeuteroacetone, 60 mg in 0,4 ml).

Da bei Kontrollversuchen keine Kopplungen der CF<sub>3</sub>-Gruppen mit benachbarten Protonen beobachtet wurden (z.B. zeigt sich die Methylengruppe des β-Trifluorpropionsäureesters als Singulett), kann folgende Zuordnung getroffen werden:

- τ = 6,70 und 6,72 : Protonen der beiden C-H-Gruppen,
- τ = 6,59 und 6,63 : Protonen der beiden Methoxyl-Gruppen,
- τ = 2,4 : Multiplett der fünf aromatischen Protonen.

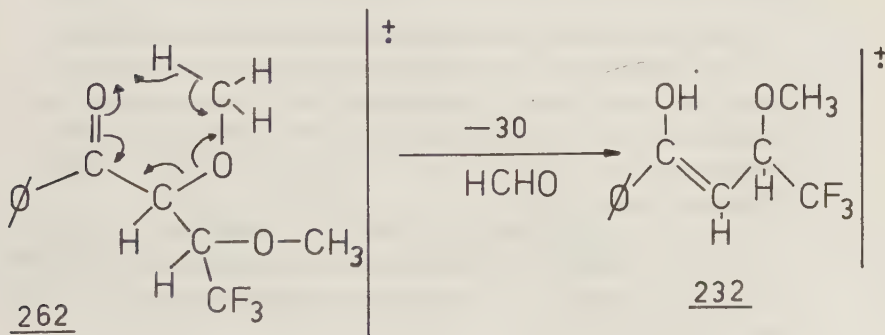


Massenspektrum von 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2,3-dimethoxybutanon-4 (XVII).

Schema 4:

Der Zerfall der Verbindung (XVII) im Massenspektrometer verläuft analog (XVIII), der auf Seite 42 dargestellt ist.

Besonders beweiskräftig für die vorgeschlagene Struktur ist der Peak 232 ME. Er entsteht durch Abspaltung von Form- aldehyd (30 ME) aus dem Molekülion  $M^+ = 262$  ME durch eine Umlagerung nach Mc Lafferty. Diese Abspaltung kann nur ein- treten, wenn eine Methoxy-Gruppe am Kohlenstoffatom 3 der Verbindung (XVII) steht.



## 2.2.3.5.2

## Mechanismus.

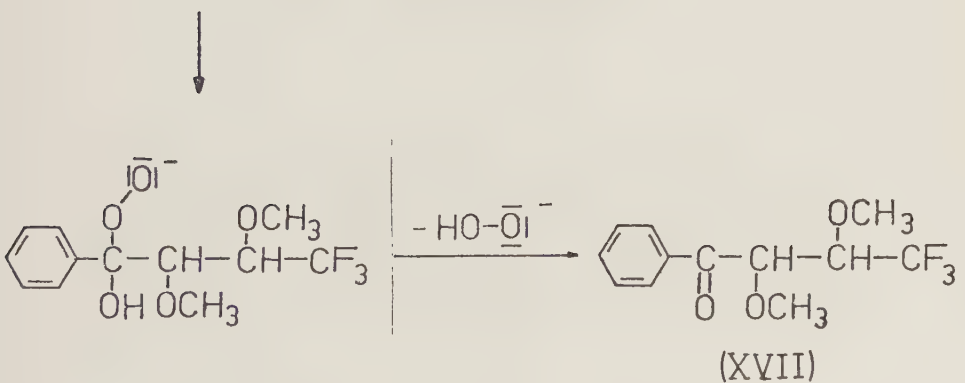
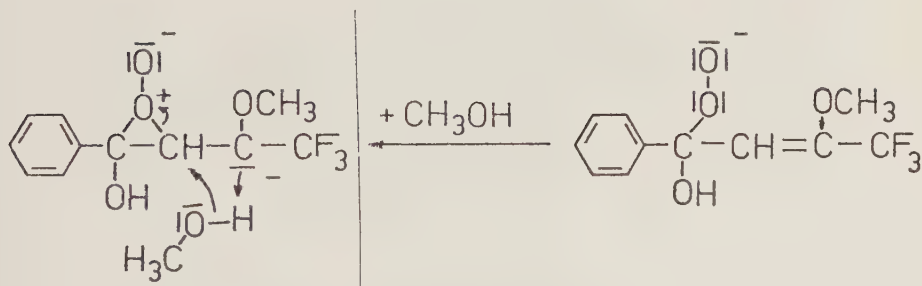
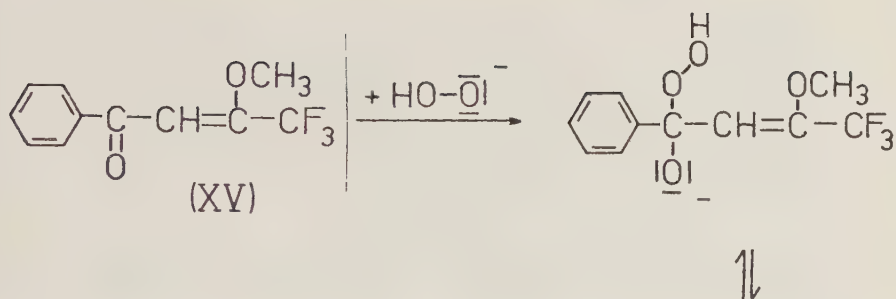
Bei der Reaktion von 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4-enolmethyläther (XV) in der gezeigten Weise kann es sich nicht um eine Epoxidierung handeln, da dabei entweder das gewünschte 1-Trifluormethyl-1-methoxyl-2-benzoyloxiran oder dessen durch Ringöffnung entstehende Folgeprodukte 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4-ol-3 oder, im oxidierenden Medium, 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutantrion-2,3,4 hätten gefaßt werden müssen.

In unserem Fall handelt es sich um eine Anlagerung von Methanol an die C=C Doppelbindung des Enoläthers im alkalischen Medium, die durch das Peroxid anion katalysiert wird. Der katalytische Einfluß des Hydroperoxids führt durch den  $\alpha$ -Effekt<sup>(72)</sup> zu einer Umpolung der elektronischen Verhältnisse im Molekül durch Bildung einer perepoxidartigen Zwischenstufe, wodurch eine Addition des Lösungsmittels in umseitig beschriebener Weise möglich wird. Dabei ist beim Hydroperoxid eine Art von Supernucleophilie zu beobachten, d.h. es zeigt eine wesentlich höhere Nucleophilie, als es, gemessen an seiner Basenstärke, der Fall sein sollte.

Der beschriebene katalytische Effekt des Peroxid anions wurde bisher nur bei Verseifungsreaktionen beobachtet<sup>(73)</sup>, er konnte hier erstmals für die Synthese verwendet werden.

Die Redox-Disproportionierung des Wasserstoffperoxids, die in alkalischer Lösung beschleunigt ist, verursacht einen Verbrauch, sodaß größere als katalytische Mengen an Wasserstoffperoxid notwendig sind. Jedoch ist die Zugabe von 20% der äquivalenten Menge für das vollständige Durchreagieren ausreichend.

Kontrollversuche ergaben, daß ohne Zugabe von Hydroperoxid keine Reaktion eintritt. Eine Deutung als einfache Addition von Methanol an die enolische Doppelbindung ist daher nicht zulässig.

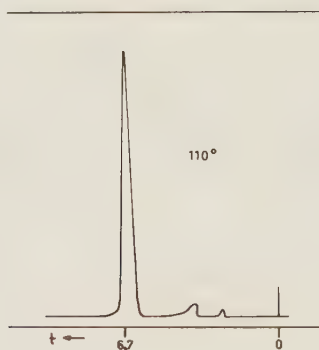


2.2.3.5.3 Oxidation von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexan=dion-2,4-enolmethyläther (XIV) mit Wasserstoff=peroxid.

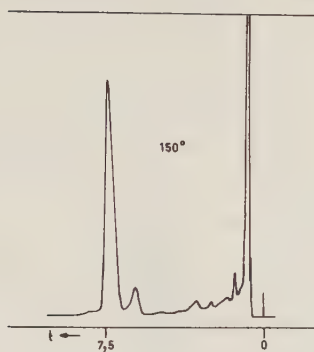
Die Reaktion von Hydroperoxid mit (XIV) verlief nicht zu einem einheitlichen, stabilen Endprodukt, obwohl die gleichen Bedingungen wie vorher eingehalten worden waren.

Gaschromatographische Verfolgung ergab ein Bild der Reaktion. Das verwendete Säulenmaterial war Chromosorb G, 20 prozentig belegt mit Siliconöl SE 30.

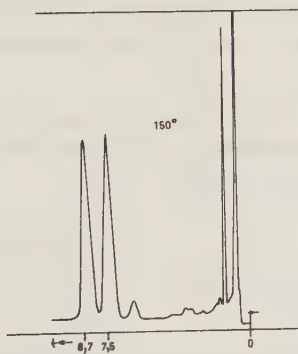
1) Der eingesetzte Enoläther (XIV) war etwa 97 prozen=tig rein, seine Retentionszeit betrug 6,7 min bei einer Säulentemperatur von 110°C.



2) Das Zutropfen der Wasserstoffperoxid-Lösung zu der Mischung aus (XIV), Methanol und Natronlauge wurde unter Kühlung durchgeführt, sodaß die Temperatur nicht über 0°C anstieg. Die Retentionszeit des Produkts, das sich als zwei=te Phase abschied, betrug 7,5 min bei 150°C.

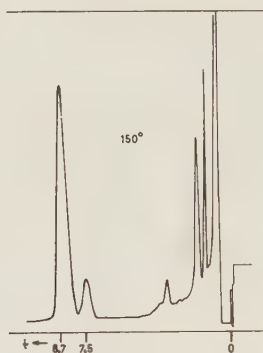


3) Wird die Temperatur der Reaktionsmischung auf 50°C erhöht, so entsteht eine zweite Substanz, deren Retention 8,7 min beträgt. Nach 4 Stunden haben Primär- und Folgeprodukt etwa das Mengenverhältnis 1:1.



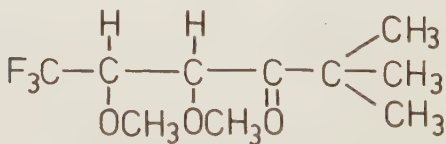
4) Hält man die Temperatur 12 Stunden auf 50°C, oder nimmt die Reaktion gleich in siedender Lösung vor, so hat

das Gemisch die maximale Menge an Folgeprodukt, nämlich 88 Prozent.



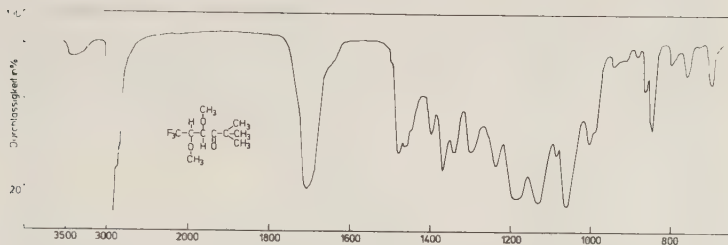
Das Primärprodukt konnte weder durch Destillation noch mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie gereinigt werden, es mußte durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid basisch Aktivitätsstufe I bei 0°C von Verunreinigungen und dem Folgeprodukt befreit werden.

Bei dem Primärprodukt handelt es sich um den der Verbindung (XVII) analogen Diäther 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dimethoxyhexanon-4 (XVIII).



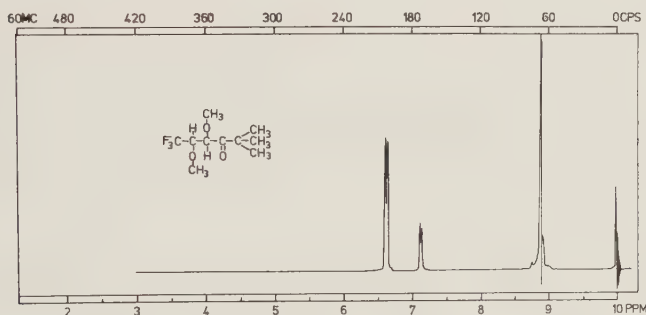
(XVIII)

Die Spektren zeigen Übereinstimmung mit denen von (XVII).



IR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dimethoxyhexanon-4 (XVIII) (als Film).

Die Carbonyl-Bande liegt hier, infolge der fehlenden Konjugation zum Phenylring, bei  $1715\text{ cm}^{-1}$ .



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dimethoxyhexanon-4 (XVIII) (60 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ).

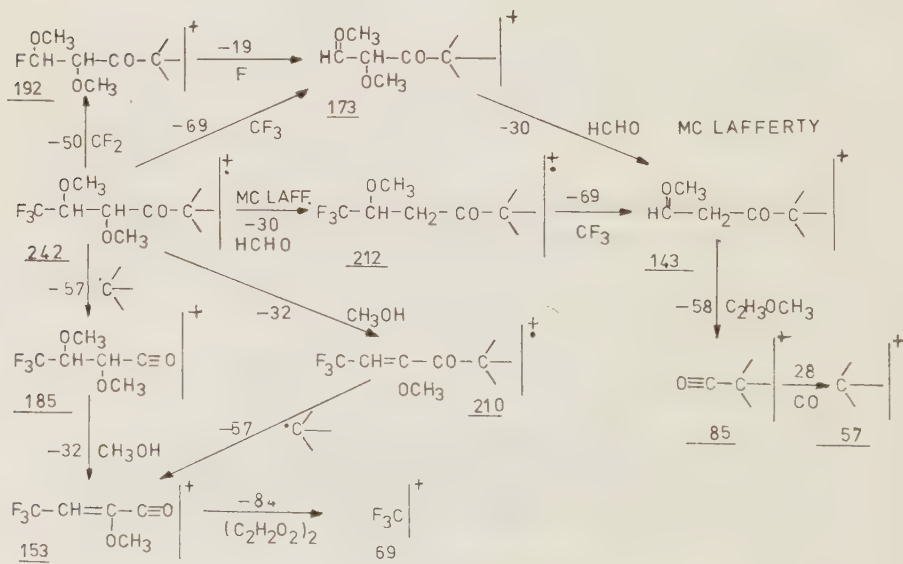
Analog S.34 können die Banden folgendermaßen zugeordnet werden:

$\tau = 8,93$  : tert-Butylgruppe,

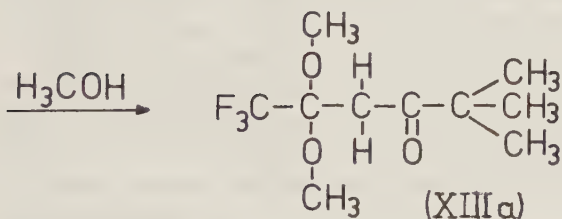
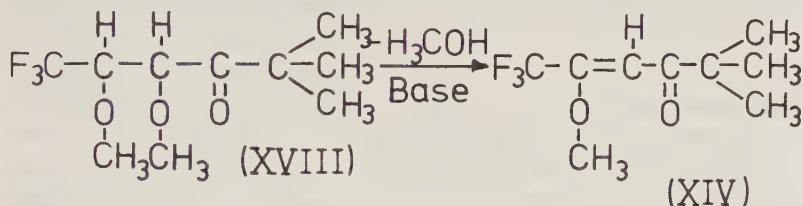
$\tau = 7,15$  und  $7,20$  : Protonen der beiden C-H Gruppen,

$\tau = 6,60$  und  $6,66$  : Protonen der beiden Methoxyl-Gruppen.

Zerfallsschema 5:



Im Gegensatz zur phenylsubstituierten Verbindung (XVII), die auch nach mehrstündigem Erhitzen in wässrig-methanolischer Natronlauge unverändert bleibt, wandelt sich (XVIII) unter diesen Bedingungen in das Folgeprodukt 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,2-dimethoxyhexanon-4 (XIIIa) um, dem Dimethylketal des  $\beta$ -Diketons (VIII).



Die Reaktion läuft auch hier zunächst in Richtung auf den Diäther, wie auf Seite 37 beschrieben. Erst wenn das zugegebene Hydroperoxid, das die Addition von Methanol durch intermediäre Ausbildung eines Pereperoxids zum Diäther hin gesteuert hatte, durch Disproportionierung zersetzt ist, beginnt das Ketal zu entstehen. Die Base spaltet am Kohlenstoffatom 2 ein Proton ab, was die Eliminierung von Methoxyl von C 3 nach sich zieht. Erneute Addition von Methanol an den intermediär entstandenen Enoläther, jetzt in "normaler" Weise, führt zum Ketal (XIIIa).

Aus dem Ketal (XIIIa) läßt sich mit verdünnter Schwefelsäure das zugrundeliegende Diketon (VIII) freimachen.

Die Retentionszeit des Ketals (XIIIa) war identisch mit der des Ketals, das in geringer Ausbeute aus Diketon (VIII) und Orthoameisensäuremethylester gewonnen wurde. Bisher war nur das beidseitige Halbketal von (VIII) bekannt<sup>74</sup>).

Mehrstündiges Erhitzen des Enoläthers (XIV) mit methanolischer Natronlauge führte nur in geringem Maße zum Ketal (XIIIa).

#### 2.2.3.5.4 Ergebnis der "Oxidation" der Enoläther (XIV) und (XV) mit Hydroperoxid.

Die Versuche, die Enoläther (XIV) und (XV) in ihre Epoxide überzuführen, scheiterten unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, weil unter dem stark elektropositiven Einfluß der Trifluormethylgruppe die Bereitschaft der funktionellen Gruppen des Gerüsts gering ist, in höhere Oxidationsstufen überzugehen. Durch intermediäre Ausbildung einer Perepoxigruppierung wird eine Addition von Methanol ermöglicht; anstelle einer Oxidation tritt Symproportionierung ein.

Es wurde daher versucht, durch weitere Verminderung der Elektronendichte am  $\alpha$ -C-Atom den Angriff des Hydroperoxids dorthin zu lenken. Die Methoxylgruppe wurde deshalb zunächst durch den Acetoxy-, dann durch den Trimethylsiloxy-Rest ersetzt.

Zum Zweiten sollte durch Arbeiten in aprotischen Lösungsmitteln eine oxidationsverhindernde Addition von Lösungsmittelmolekülen verhindert werden.

Der Versuch, die Enoläther (XIV) und (XV) in absolutem Äther mit einer 15 prozentigen Lösung von reinem Hydroperoxid in Äther zu oxidieren schlug fehl. Beim Aufarbeiten verpuffte die Substanz; wurde die Reaktionsmischung zunächst reduziert, so konnten die eingesetzten Enoläther zurückgewonnen werden. Es fand also auch hier ein Angriff des Hydroperoxids an der Carbonylfunktion statt. Das entstandene Peroxo=

hydrat konnte aber wegen der Abwesenheit geeigneter Additionspartner nicht abreagieren.

### 2.2.3.6 Allgemeines zu Enolacetaten.

Einfache Aldehyde und Ketone lassen sich problemlos in ihre Enolacetate umwandeln durch Umsetzung mit Natriumacetat in Acetanhydrid oder mit Isopropenylacetat in Gegenwart katalytischer Mengen von starker Säure<sup>75-78</sup>). Dabei finden keine O-Acylierungen statt.

Bei der Acetylierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen hängt das Verhältnis von O- zu C-Substitution sowohl von der Struktur des Substrats als auch von der Reaktionsweise des Acylierungsmittels ab. Zusätzlich verstärken unpolare Lösungsmittel die Bildungstendenz von O-Acetylderivaten, während in polarem Medium das bevorzugte Entstehen von C-Acylverbindungen beobachtet wird.

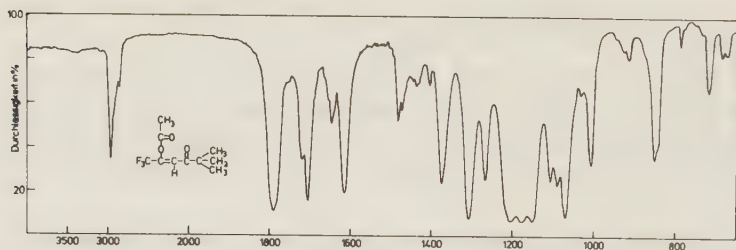
So entsteht aus Acetylaceton und Keten in polaren Lösungsmitteln ausschließlich Triacetylmethan<sup>79</sup>), auch mit Acetylchlorid und anorganischen Basen kann nur C-Acetylierung durchgeführt werden<sup>80, 81</sup>). Dagegen bildet sich mit Acetylchlorid in Pyridin ausschließlich das Enolacetat des Acetylacetons, wobei zunächst das N-Acetylpyridiniumchlorid entsteht, welches dann als spezifisches O-Acetylierungsmittel fungiert<sup>82</sup>).

Auch Isopropenylacetat führt zu O-Acetylierung. Es handelt sich dabei um eine Umesterungsreaktion. Das Gleichgewicht wird durch destillative Entfernung des Acetons auf die Seite des Enolacetats verschoben<sup>83</sup>).

Enolacetate von 1,3-Dicarbonylverbindungen lagern sich häufig schon mit schwachen Basen oder katalytischen Mengen ihrer Alkalisalze in C-Acetylverbindungen um<sup>84</sup>).

2.2.3.7 Darstellung und Strukturbeweis von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-enolacetat (XIX) und 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4-enolacetat (XX).

Wir setzten die Diketone (VIII) und (IX) mit dem fünffachen Überschuß an Isopropenylacetat in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure um und erhielten in sehr guten Ausbeuten die Enolacetate (XIX) und (XX).



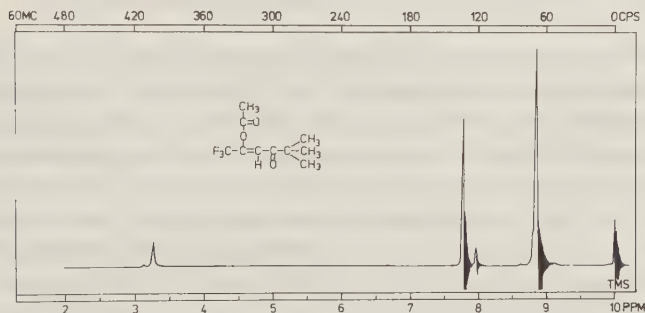
IR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-enolacetat (XIX) (als Film).

Interessant ist der Bereich zwischen 1600 und 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 1620  $\text{cm}^{-1}$  erscheint die olefinische Doppelbindung als starke Bande, da sie vier verschiedene Substituenten trägt. Die Carbonylfunktion der Pivaloylgruppierung absorbiert bei 1710, die der Vinylestergruppe bei 1795  $\text{cm}^{-1}$ , was den Erwartungen entspricht<sup>85)</sup>. Die Schultern bei 1725 und 1760  $\text{cm}^{-1}$  und die sehr schwache Bande bei 1650  $\text{cm}^{-1}$  könnten durchaus mit geringen Anteilen an isomerem Enolacetat in Einklang gebracht werden, bei dem die enolische Gruppierung auf der Seite der tert-Butylgruppe liegt, obwohl die gaschromatographische Prüfung die Einheitlichkeit von (XIX) anzeigte. Auch R. Filler und S. M. Naqui,

die IR-Messungen an Enolacetaten verschiedener  $\beta$ -Dicarboxylverbindungen machten, ordneten die schwachen Banden im Bereich zwischen 1600 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  bei unsymmetrisch substituierten Enolacetaten den jeweiligen Isomeren zu<sup>86</sup>.

Das IR-Spektrum des phenylanalogen Enolacetats (XX) zeigt im gleichen Bereich ein sehr ähnliches Muster. Die Hauptpeaks liegen bei 1790, 1695 und 1605  $\text{cm}^{-1}$ , die Schultern, jetzt etwas stärker ausgeprägt, bei 1760 und 1720  $\text{cm}^{-1}$ , die kleine Bande bei 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Aus den Bandenlagen beider Enolacetate geht hervor, daß die Acetylierung an der enolisierten Keto-Gruppe neben dem Trifluormethyl-Substituenten stattfindet.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-enolacetat (XIX) (70 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ).

Die neun äquivalenten Protonen treten wie beim Enoläther (XIV) bei 8,8 $\tau$  in Resonanz. Die Acetoxy-Gruppe kommt bei 7,8 $\tau$ , das olefinische Proton bei 3,25 $\tau$ . Aus der Erniedrigung der chemischen Verschiebung gegenüber dem äquivalenten Proton des Enoläthers (XIV) geht die Verringerung der Elektrendichte am Kohlenstoffatom 3 direkt hervor.

Die Verschiebungen bei dem Isomeren, das ungefähr 4% der Probe beträgt, sind: Acetoxy 7,95 $\tau$ , olefinisches Proton 3,15 $\tau$ .

Bei dem phenylanalogen Enolacetat (XX) liegt das Isomerenverhältnis bei 9:1. Die Phenylprotonen kommen als Multiplett zwischen 2 und 2,7  $\tau$ , die Acetoxy-Gruppe bei 7,6 und 7,75  $\tau$ , das olefinische Proton bei 3,25 und 2,8  $\tau$ .

Das Massenspektrum von (XIX) zeigt den Massenpeak bei 238 ME. Der Zerfall führt über den Base-Peak 210 ME ( $-\text{CO}$ ) zu einer schon bei dem Enoläther (XIV) gezeigten Reihe. Begleitet wird dieser Zerfall in geringem Umfang von einer Nebenreaktion, die mit der Emission von 42 ME (Keten) beginnend über das Diketon (VIII) abläuft.

### 2.2.3.8 Oxidation der Enolacetate (XIX) und (XX).

Die Oxidationsversuche wurden zunächst unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie in 2.2.3.5 beschrieben. Um Isomerisierung der Enolacetate zu C-Acetylverbindungen zu vermeiden wurde die Arbeitsweise leicht abgeändert. Es wurde Enolacetat und Hydroperoxid in Methanol gelöst vorgelegt und 4n Natronlauge langsam zugetropft. Die Reaktion setzte wiederum erst bei  $\text{p}_\text{H}$  12 ein. Überraschenderweise entstanden aus den Enolacetaten (XIX) und (XX) die selben Produkte wie sie bereits bei der Oxidation der Enoläther (XIV) und (XV) beobachtet wurden, also 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dimethoxyhexanon-4 (XVIII) und 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2,3-dimethoxybutanon-4 (XVII).

Dies ist nur so zu erklären, daß die Enolacetate in der gleichen Weise reagierten wie die Enoläther (siehe Mechanismus S. 37). Im stark basischen Medium fand anschließend ein Austausch der mesomeriestabilisierten Abgangsgruppe Acetat gegen Methylat statt. Derartige Verdrängungsreaktionen konnten auch an anderen Verbindungen beobachtet werden<sup>87,88</sup>. Es konnte also auch hier keine Epoxidierung erzwungen werden.

Arbeitete man in absoluten, protonenfreien Lösungsmitteln und einer wasserfreien Lösung von Wasserstoffperoxid in Äther, so konnte aus (XIX) in geringer Menge 1,1,1-Trifluor-5,5-di-

methyl-2-acetoxy-3-hydroxyhexanon-4 (XXI) gewonnen werden, wenn man die Reaktionsmischung vor dem Aufarbeiten mit Sulfid reduzierte. Das zeigt, daß durch die Substitution von Methoxyl durch die Acetoxy-Gruppe die Ausschließlichkeit des Angriffs des Hydroperoxid-Anions auf die Ketogruppe durchbrochen ist. Es kommt zumindest in geringem Umfang zur Anlagerung von  $\text{HOO}^-$  an das Kohlenstoffatom 3.

Bei dem phenylanalogen Enolacetat (XX) findet keine Reaktion statt, weil hier die Elektronendichte am Kohlenstoffatom der Keto-Gruppe geringer ist als bei (XIX), wo die tert-Butylgruppe einen +I-Effekt ausübt.

#### 2.2.3.9 Allgemeines zu Trimethylsilyläthern von Carbo=nylverbindungen.

Zur Stabilisierung unbeständiger Enolatanionen eignet sich besonders die Silylierung<sup>89,90</sup>). Präparative Verwendung haben vor allem die Trimethylsilyläther gefunden, die wenig temperaturempfindlich sind, jedoch nur in wasserfreien Medien eingesetzt werden können. Der bequemste und häufig auch ergiebigste Weg zur Herstellung von Trimethylsilyläthern ist die gemeinsame Umsetzung des Diketons mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart einer löslichen, häufig organischen Base<sup>91</sup>).

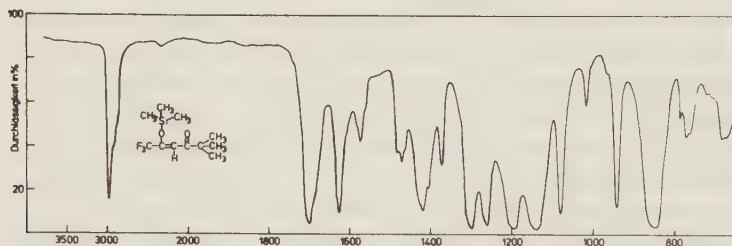
Nach spektroskopischen Befunden sind alle nach obiger allgemeiner Vorschrift erhaltenen Trialkylsilyläther des Acetylacetons Gemische aus den cis und trans Formen, die sich aber weder durch Destillation an Kolonnen mit großer Bödenzahl trennen lassen, noch gaschromatographisch nachzuweisen sind. Sie stehen zueinander im Tautomerieverhältnis, das sich sehr schnell einstellt<sup>92,93</sup>).

Es ist deshalb anzunehmen, daß diese Tautomerie auch bei anderen 1,3-Dicarbonylverbindungen auftritt.

2.2.3.10 Darstellung und Strukturbeweis von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 (XXII) und 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2-trimethylsiloxybuten-2-on-4 (XXIII).

Die Silylierung unserer 1,3-Diketone (VIII) und (IX) führten wir in absolutem Petroläther mit Trimethylchlorsilan und absolutem Pyridin als Base durch und erhielten in Ausbeuten von über 75 Prozent die Trimethylsilyläther (XXII) und (XXIII).

Die nachstehenden Spektren zeigen, daß auch durch die Silylierung von (VIII) und (IX), wieschon bei Methylierung und Acetylierung diskutiert, die enolische Gruppierung auf der Seite der Trifluormethyl-Gruppe fixiert wird.

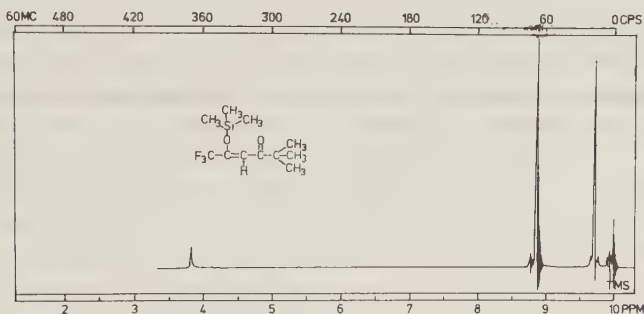


IR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 (XXII) (als Film).

Das Spektrum zeigt im oberen Bereich das gewohnte Bild der C-H Valenz-, C=O und C=C Valenzschwingungen (2975, 2850, 1700 und 1627  $\text{cm}^{-1}$ ). IR-Banden von Bindungen, an denen Si-Atome beteiligt sind, können bis zu fünfmal intensiver sein als die der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen<sup>94)</sup>. Außerdem sind ihre Lagen sehr abhängig von der Art der Substituenten.

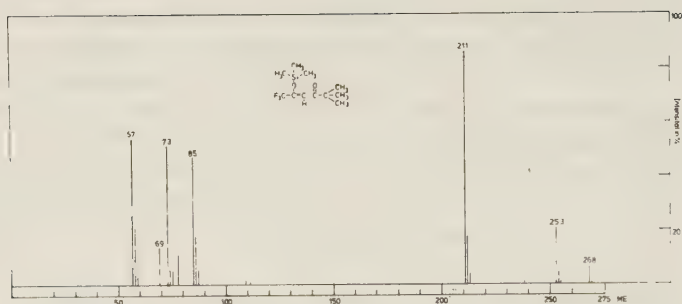
Die starke Bande bei 945  $\text{cm}^{-1}$  kann eindeutig als Si-C Valenzschwingung einer Trimethylsilylgruppe bestimmt werden. Auch die Bande bei 1260  $\text{cm}^{-1}$  kann der ziemlich lagekonstanten Si-CH<sub>3</sub> Rockingschwingung zugeordnet werden, die nur bei Tri-

methyilsilylgruppen auftritt, obwohl sie im Bereich der sehr starken und schwer zuzuordnenden C-F Schwingungen der Trifluormethylgruppe liegt. Die entsprechenden Absorptionen der tert-Butylgruppe kommen als wesentlich schwächere Banden bei annähernd gleichen Wellenzahlen (siehe IR-Spektrum auf S.27). Die Si-O Valenz kommt als scharfe Bande bei  $1080\text{ cm}^{-1}$ .



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 (XXII) (60 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ).

Das Spektrum zeigt nur die drei erwarteten Banden, nämlich tert-Butyl bei einer chemischen Verschiebung von  $8,9\tau$ , das olefinische Proton bei  $3,8\tau$  und die neun äquivalenten Protonen der Trimethylsiloxygruppe bei  $9,7\tau$ . Daraus läßt sich ersehen, daß die Elektronendichte am Kohlenstoffatom 3 zwischen dem entsprechenden Enoläther und Enolacetat liegt.

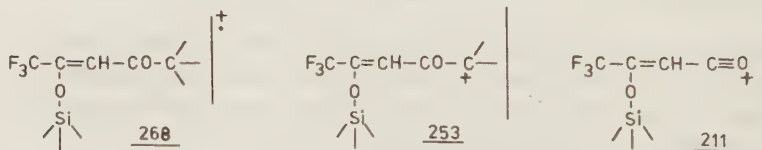


Massenspektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 (XXII).

Schema 6:

Oberhalb 200 ME sind 3 Ionen festzustellen:

Der Molekülpeak bei 268 ME, sowie die Peaks bei 253 ME ( $M^+ - 15 = \text{Methyl}$ ) und 211 ME ( $M^+ - 57 = \text{tert-Butyl}$  bzw.  $253 - 42 = \text{Propen}$ ).



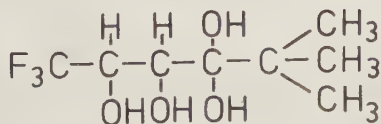
Zwischen 85 und 211 ME erscheinen keine signifikanten Bruchstücke, sodaß anzunehmen ist, daß der Base-Peak 211 ME in die Ionen 85 (Tert-Butyl-CO), 73 (Trimethylsilyl), 69 (Trifluoromethyl), 57 (Tert-Butyl) und kleinerer Massen zerfällt.

- 2.2.3.11 Oxidationsversuche mit 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 (XXII) und 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2-trimethylsiloxybuten-2-on-4 (XXIII).

Trimethylsilyläther von 1,3-Dicarbonylverbindungen wurden bisher nicht zur Einführung der Hydroxylgruppe in die 2-Stellung verwendet. Dagegen finden sich spärliche Hinweise auf Epoxidierungsversuche an Trimethylsilyläthern von Monoketonen<sup>95, 96</sup>). A.Hassner und Mitarbeiter erhielten zum Beispiel als Endprodukt der Umsetzung des Trimethylsilyläthers des Pinakolons mit m-Chlorperbenzoesäure das 1-Trimethylsiloxy-3,3-dimethylbutanon-2, ohne aber einen Mechanismus für die Wanderung des Trimethylsiloxy-Restes in die 1-Stellung des Pinakolons anzugeben<sup>97</sup>).

Unsere Versuche, die Silyläther (XXII) und (XXIII) mit verschiedenen Peroxocarbonsäuren zu oxidieren, führten erwartungsgemäß, nach den Erfahrungen mit Enoläthern und Enolacetaten, nicht zum Ziel.

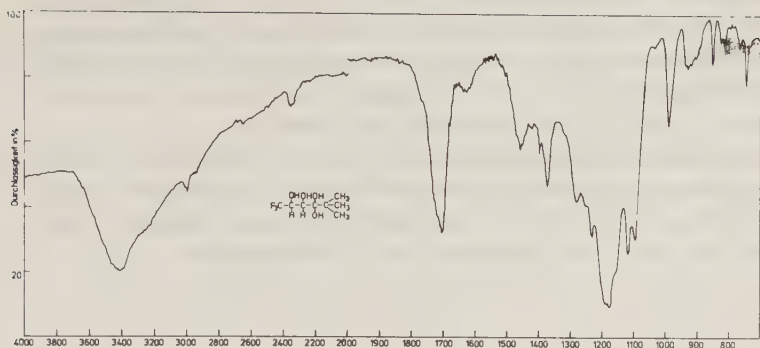
Dagegen konnte im Fall des 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 (XXII) eine Umsetzung mit Hydroperoxid beobachtet werden, die aber nicht zum Epoxid führte, sondern, nach vorsichtiger Reduktion der Reaktionsmischung, zum 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dihydroxyhexanon-4-hydrat (XXIV).



(XXIV)

Die Umsetzung mußte wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Silyläthers (XXII) in absolutem Lösungsmittel mit einer

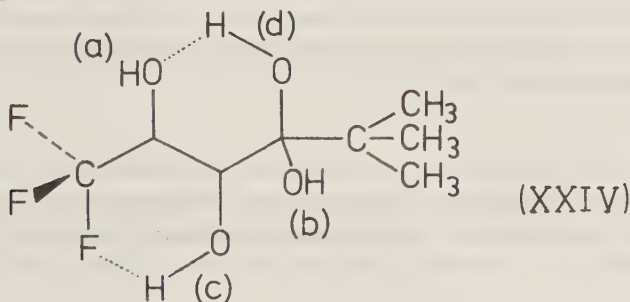




IR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dihydroxyhexanon-4-hydrat (XXIV) (in KBr).

Das Spektrum wird beherrscht von der riesigen Hydroxyl-Bande zwischen  $3700$  und  $2400\text{ cm}^{-1}$ , gegen die die C-H Valenzabsorptionen der tert-Butylgruppe bei  $2975\text{ cm}^{-1}$  fast verschwinden. Die ebenfalls relativ schwache C=O Bande bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  rührt her von der freien Ketogruppe, die durch langsame Wasserabspaltung aus dem Hydrat entsteht.

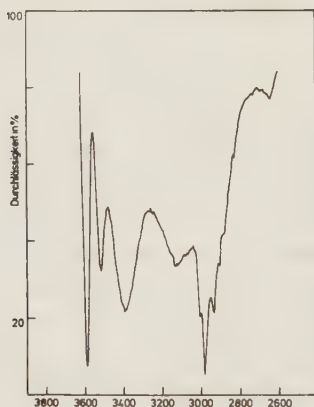
Die Zuordnung der einzelnen O-H Valenzfrequenzen läßt sich treffen, wenn man das IR-Spektrum von (XXIV) in einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff aufnimmt.



Die beiden freien O-H Gruppen absorbieren bei  $a=3590\text{ cm}^{-1}$  und  $b=3520\text{ cm}^{-1}$ , wobei a durch die benachbarte Trifluormethylgruppe nach höherer Frequenz verschoben ist. Die beiden

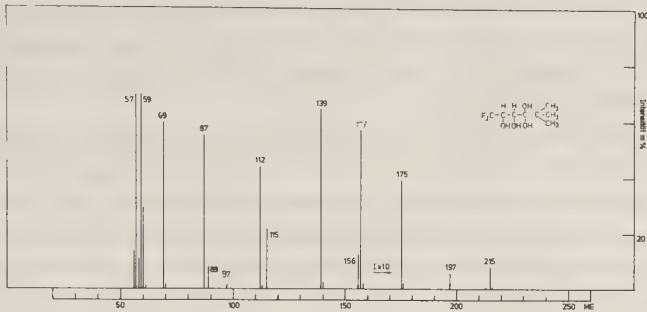
restlichen Hydroxylgruppen c und d sind über innermolekulare Wasserstoffbrücken in zwei Sechsringe eingebaut. Die O-H Valenzschwingung von c absorbiert wegen der Einbeziehung eines Fluoratoms in den Chelat bei höherer Frequenz, 3420  $\text{cm}^{-1}$ , als d, die bei 3135  $\text{cm}^{-1}$  kommt.

Bei Verdünnung der Messlösung auf das Zehnfache bleiben Bandenlagen und Intensitätsverhältnisse unverändert; damit ist bewiesen, daß es sich um intramolekulare Brücken handelt, die auch bei Verdünnung nicht aufbrechen.



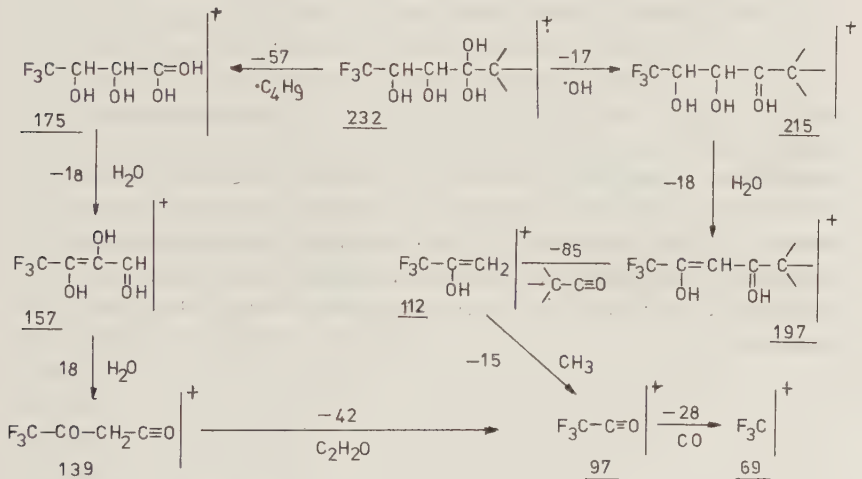
Teilbereich des IR-Spektrums einer 4-prozentigen Lösung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dihydroxyhexanon-4-hydrat (XXIV) in  $\text{CCl}_4$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist wenig aussagekräftig, da zwischen 4,9 $\tau$  und 6,1 $\tau$  die vier O-H Protonen und die beiden C-H Protonen als breites unregelmäßiges Multipllett auftritt. Die tert-Butylgruppe tritt bei 8,9 $\tau$  in Resonanz.



Massenspektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dihydroxyhexanon-4-hydrat (XXIV).

Zerfallsschema 7:



Das 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dihydroxyhexanon-4-hydrat (XXIV) konnte auch auf anderem Weg dargestellt werden, wodurch zusätzlich seine Struktur bewiesen werden konnte. Die Ätherspaltung des Diäthers (XVIII) ergab die identische Verbindung (XXIV).

Eine Oxidation der beiden alkoholischen Hydroxylgruppen von (XXIV) konnte nicht erreicht werden. Bei Anwendung schwacher Oxidantien blieb die Substanz unverändert, mit Selen-dioxid, Chrom-VI-oxid in Dimethylformamid oder Chromsäure, auch in einem zweiphasigen System, erfolgte Zerstörung des Moleküls.

### 2.2.3.12 Ergebnis.

Nachdem es bereits nicht möglich war, ein vicinales aliphatisches Triketon mit Trifluormethylgruppen als Substituenten nach der allgemein anwendbaren Methode der Oxidation des entsprechenden  $\beta$ -Diketons mit nitrosen Gasen darzustellen, scheiterten auch alle Versuche, die Reduktonstufe in geschützter Form direkt auf oxidativem Weg zu erreichen.

Da für die Reaktionen schlüssige Mechanismen angegeben und ihre Produkte aufgeklärt werden konnten, kann die Aussage gewagt werden, daß infolge der stark elektropositiven Eigenschaften der Trifluormethylgruppe ein Redukton im eigentlichen Sinne nicht existent sein kann. Vielmehr scheint die Bereitschaft eines derartigen Systems sehr groß zu sein, unter Elektronenaufnahme in eine möglichst niedrige Oxidationsstufe überzugehen. Ein Energiegewinn durch eine mögliche Chelatisierung wird dadurch offenbar mehr als kompensiert.

### 2.2.3.13 Derivate mit der Oxidationsstufe des Reduktions.

Bei unseren Versuchen, die fluorierten Reduktone auf konventionellen Wegen darzustellen, die schon häufig die Synthese anderer Reduktone erlaubt hatten, fielen zwei Verbindungen an, die sich zwar nicht in die Reduktone überführen ließen, jedoch deren Oxidationsstufe besaßen.

- a) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-3-diazoheptandion-2,4 (XXV)  
und 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-3-diazobutan-2,4 (XXVI).

Die beiden Verbindungen sollten durch Verkochen der Diazogruppe mit Säure und katalytischen Mengen Kupfers in die entsprechenden Reduktone umgewandelt werden. Im Fall der Verbindung (XXV) verlief die Reaktion zwar unter langsamer Eliminierung von Stickstoff, doch konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

(XXVI) ließ überhaupt nicht verseifen. Bei Zusatz von Kupferpulver zur Reaktionslösung explodierte das Diazoketon in allen Fällen, mit Säure allein wurde die Mischung, ohne Stickstoff zu eliminieren, nach längerem Erhitzen schwarz.

Die beiden Verbindungen wurden auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisiert. Einmal konnten sie durch Diazogruppenübertragung auf die  $\beta$ -Diketone (VIII) und (IX) dargestellt werden, wobei wir das am stärksten elektrophile p-Nitrobenzolsulfonsäureazid und Diazabicyclooctan als Base verwenden mußten, um Ausbeuten von 48% zu erreichen<sup>98-103</sup>).

Der zweite Weg war eine Aufbaureaktion aus 1,1,1-Trifluordiazoacetone und Pivaloylchlorid bzw. Benzoylchlorid, doch lieferten diese Reaktionen trotz großen apparativen Aufwandes kaum bessere Ausbeuten.

Diazoketon (XXV), eine gelbe, ölige Flüssigkeit, mußte über ihr Phosphazin mit nachfolgender Zersetzung mit Methyljodid gereinigt werden, da sie beim Destillieren verpuffte, doch konnte sie auch so nicht vollständig von Verunreinigungen befreit werden.

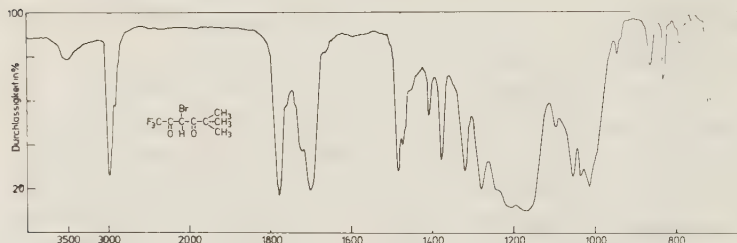
(XXVI) ist ein gelber, kristalliner Feststoff vom Schmelzpunkt 42°C, der durch Umkristallisieren vollständig rein zu erhalten war.

Beide Verbindungen zeigen in ihren IR-Spektren die charakteristisch scharfe und tiefe Bande bei  $2100\text{ cm}^{-1}$ .

- b) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-3-bromhexandion-2,4 (XXVII)  
und 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-3-brombutandion-2,4 (XXVIII).

Es gelang bei beiden Verbindungen nicht, das Brom direkt gegen Hydroxyl auszutauschen. Auch der Umweg über die Substitution von Brom durch die leichter zu verseifenden Acetoxy- oder Formyloxy-Reste hatte keinen Erfolg.

Dargestellt wurden beide Bromketone in guten Ausbeuten durch die Bromierung der  $\beta$ -Diketone (VIII) und (IX) in Eisessig bei  $5^{\circ}\text{C}$ .



IR-Spektrum von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-3-bromhexandion-2,4 (XXVII) (als Film).

Gegenüber dem IR-Spektrum des der Bromverbindung zugrundeliegenden Diketons (VIII) fällt das Fehlen jeglicher Banden des chelatisierten 1,3-Dicarbonylbereichs auf. Obwohl noch ein Proton am mittleren C-Atom steht, findet keine Enolisierung mehr statt. Die beiden Ketogruppen kommen als getrennte Banden, bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  die tert-Butylständige, bei  $1790\text{ cm}^{-1}$  die neben der Trifluormethylgruppe stehende.

## 2.3 Synthese von 1-Methylcyclopropyl-tert-butylreduktion und Di-(1-Methylcyclopropyl)-reduktion.

Um ein aliphatisches Reduktion darstellen zu können, dessen einer Substituent der 1-Methylcyclopropyl-Rest, dessen anderer tert-Butyl oder ebenfalls 1-Methylcyclopropyl ist, mußte zunächst ein geeigneter Grundkörper synthetisiert werden. In der Literatur ist eine Verbindung, die sich dahingehend einsetzen ließe, nicht gefunden worden. Wir entschlossen uns daher, die beim Di-tert-butylreduktion (VI) erfolgreiche Methode anzuwenden, nämlich die beiden 1,3-Diketone 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 (XXIX) und 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propandion-1,3 (XXX) darzustellen, die Triketonstufe durch Oxidation mit nitrosen Gasen anzustreben und diese dann selektiv zur Reduktionsgruppierung zu reduzieren.

### 2.3.1 Darstellung und Strukturbeweis von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 (XXIX) und 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propandion-1,3 (XXX).

Die beiden 1,3-Diketone wurden durch Esterkondensation dargestellt. Dazu wurden als Komponenten Pinakolon, 1-Methylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester und 1-Methyl-1-acetylcyclopropan benötigt.

a) Es sind zwei Methoden zur Darstellung von 1-Methylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester bekannt. M.Kohn und A.Mendelewitsch<sup>104)</sup> hatten den Ester aus Dibrompivalinsäuremethylester und Zink erhalten. Da aber die spezifische Bromierung zweier der drei Methylgruppen des Pivalinsäureesters nicht besonders erfolgreich verlief, wandten wir die Methode nach S.Siegel und C.G.Bergström<sup>105)</sup> an, die von Methacrylsäuremethylester ausgeht. Mit ätherischer Diazomethanlösung wurde der 3-Methylpyrazolin-3-carbonsäureester erhalten, der beim Erhitzen unter Abspaltung von Stickstoff in den Dreiring überging. Als Nebenprodukt entstand in unterschiedlichen Mengen Tiglinsäuremethylester, der wegen

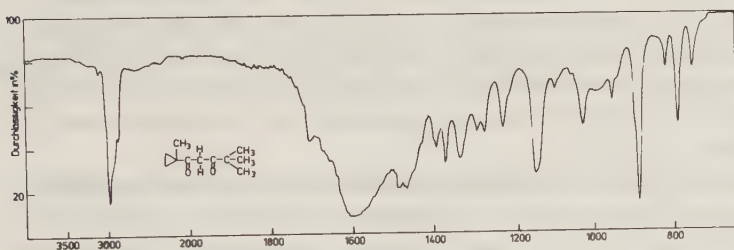
seines fast identischen Siedepunktes durch sehr sorgfältige und langsame Destillation über eine Drehbandkolonne abgetrennt werden mußte.

b) 1-Methyl-1-acetylcyclopropan wurde nach M. Julia et al.<sup>106)</sup> dargestellt. Dazu mußte zunächst 2-Acetylbutyrolacton in 2-Stellung methyliert werden. Die Methylierung gelang am besten, wenn man eine Natriumsuspension in absolutem n-Pentan vorlegte, unter Kühlung eine kleine Menge Methanol zugab und zu diesem Gemisch aus Natriummethylat und Natriumpulver das 2-Acetylbutyrolacton zutropfte. Dann wurde langsam unter guter Kühlung und heftigem Rühren Methyljodid zugegeben. Es erwies sich als notwendig, ein Lösungsmittel von geringem Siedepunkt auszuwählen, da die heftige Reaktion zu lokalen Überhitzungen führte. So schmolz z.B. in Benzol das Natriumpulver wieder zu größeren Brocken zusammen, sodaß die Mischung nicht vollständig abreagierte, die Aufarbeitung erschwert und die Ausbeute stark vermindert wurde. Der Lactonring wurde mit halbkonzentrierter Salzsäure zum 1-Chlor-3-methylpentanon-4 geöffnet, wobei also gleichzeitig Substitution der Hydroxylgruppe durch Chlor stattfand. Der Ringschluß zum 1-Methyl-1-acetylcyclopropan wurde mit pulverisiertem Kaliumhydroxid durchgeführt, er ist begleitet Nebenreaktionen, bei denen 3-Methylpenten-1-on-4, 3-Methylpenten-2-on-4 und 2-Methylcyclopentanon entstehen. Auch hier ist wegen der eng benachbarten Siedepunkte die Reinigung über eine Drehbandkolonne notwendig gewesen.

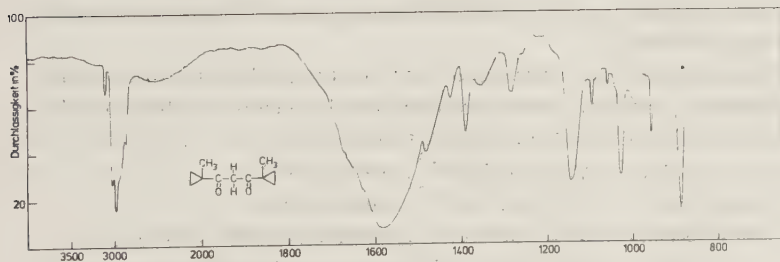
1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 (XXIX) wurde aus Pinakolon und 1-Methylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester dargestellt, weil die Gesamtausbeute bezogen auf Methacrylsäuremethylester wesentlich größer war als bei Kondensation aus Pivalinsäuremethylester und 1-Methyl-1-acetylcyclopropan, bezogen auf Acetylbutyrolacton. Die eigentliche Kondensationsreaktion verlief allerdings im zweiten Fall mit besserem Ergebnis, weil das Carbanion aus dem Cyc-

lopropylmethylketon leichter gebildet wird als aus dem tert-Butylmethylketon. Als Base wurde eine Natriumamid-Suspension in Benzol eingesetzt. Gaschromatographische Kontrolle der Reaktion ergab eine optimale Reaktionsdauer von 12 Stunden. Zur Reinigung wurde das 1,3-Diketon in seinen Kupferkomplex durch Umsetzung mit gesättigter, wässriger Kupfer-(II)-acetatlösung übergeführt, der aus Methanol umkristallisiert wurde.

Das 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propan-1,3 (XXX) wurde auf analoge Weise dargestellt und gereinigt. Die Reaktionszeit konnte auf 4 Stunden beschränkt werden.



IR-Spektrum von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 (XXIX) (als Film).



IR-Spektrum von 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propan-1,3 (XXX) (als Film).

Die Einführung des Dreirings in die 1,3-Diketone verursacht vor allem im CH-Valenzbereich charakteristische Veränderungen. Die Lage der CH-Valenzschwingungen von Cycloalkanen wird von der Ringspannung beeinflusst, und zwar um so merklicher, je kleiner die Ringe sind<sup>107</sup>). Bei Dreiringen liegen die beiden CH-Valenzbanden schon jenseits von  $3000\text{ cm}^{-1}$ , also im Bereich der Olefine.

Beim 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 (XXIX) zeigt der CH-Valenzbereich folgende Banden:

- $\nu = 2888\text{ cm}^{-1}$ : symmetrische CH der Methylgruppen,
- $\nu = 2974\text{ cm}^{-1}$ : asymmetrische CH der Methylgruppen,
- $\nu = 3016\text{ cm}^{-1}$ : symmetrische CH des Cyclopropanrings,
- $\nu = 3098\text{ cm}^{-1}$ : asymmetrische CH des Cyclopropanrings.

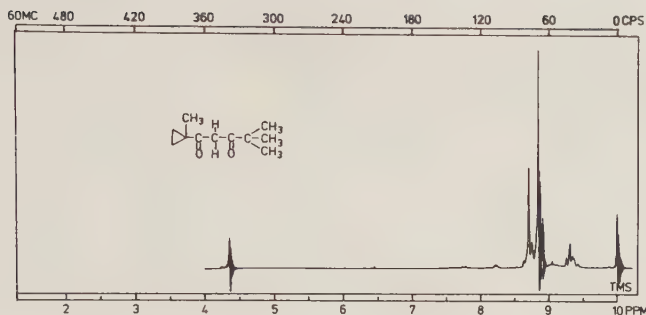
Der CH-Valenzbereich von 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propandion-1,3 (XXX) zeigt die gleiche Gliederung, jedoch finden sich Intensitätsunterschiede, da die Zahl der Methylgruppen im Molekül auf zwei gesunken ist, gegenüber vier in (XXIX).

Weiterhin ist der Cyclopropanring im IR-Spektrum zu erkennen an zwei Banden im Fingerprintbereich bei etwa  $865$  und  $1025\text{ cm}^{-1}$ , wobei die Stärke der Peaks sehr unterschiedlich ist, der bei  $865\text{ cm}^{-1}$  sogar oftmals fehlt<sup>108</sup>).

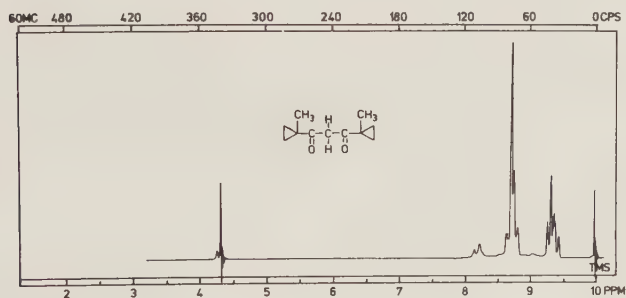
In beiden 1,3-Diketonen (XXIX) und (XXX) kommen die charakteristischen Banden bei  $890$  und  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Erstere ist nach höheren Frequenzen verschoben, jedoch kommt sie auch in den Ausgangsverbindungen 1-Methylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester und 1-Methyl-1-acetylcyclopropan schon erhöht bei  $885\text{ cm}^{-1}$ .

Die Bereiche der Hydroxyl- und Carbonylabsorptionen zeigen Banden, die auf überwiegende Enolisierung beider Verbindungen schon in Substanz hinweisen:

- C=O (XXIX) :  $\nu = 1585\text{ cm}^{-1}$ , sehr breit,
- C=O (XXX):  $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$ , sehr breit,
- O-H (XXIX) :  $\nu = 2580\text{ cm}^{-1}$ , sehr breit und flach,
- O-H (XXX):  $\nu = 2650\text{ cm}^{-1}$ , sehr breit und flach.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 (XXIX) (60 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ).

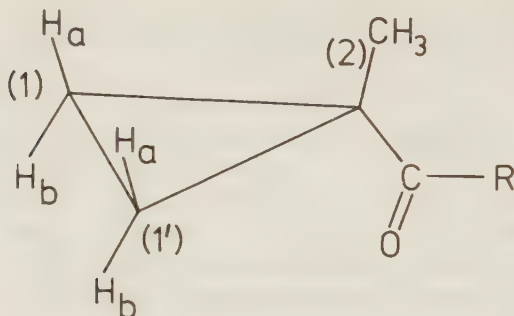


$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)propanedion-1,3 (XXX) (60 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ).

Die beiden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren stehen im Einklang mit den Strukturen der Verbindungen (XXIX) und (XXX).

Die tert-Butylgruppe von (XXIX) kommt als Singulett bei einer Verschiebung von 8,9 $\tau$ , das olefinische Proton der vollständig enolisierten 1,3-Dicarbonylgruppierung bei 4,4 $\tau$ , die enolische Hydroxylgruppe bei - 3,2 $\tau$ . Der Methylcyclo-

propylrest zeigt folgende Banden:



H(1a) und H(1'a): Multiplett zentriert bei 9,35 $\tau$ .

H(1b) und H(1'b): Multiplett zentriert bei 8,8 $\tau$ .

Die drei verschiedenen Kopplungskonstanten können aus dem Spektrum nicht exakt ermittelt werden.

H(2): Singulett bei 8,7 $\tau$ .

Da (XXX) eine Spiegelebene enthält, kommen die einander entsprechenden Protonen bei identischen Verschiebungen:

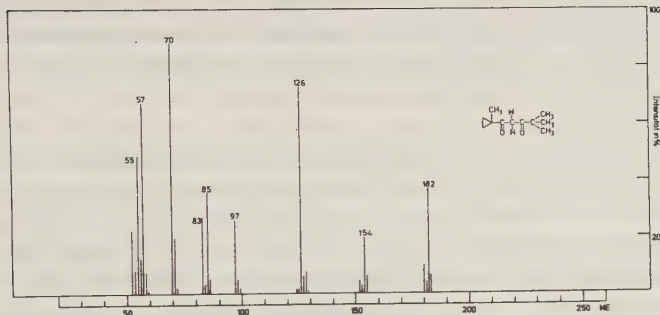
H(1a) und H(1'a): Multiplett zentriert bei 9,33 $\tau$ .

H(1b) und H(1'b): Multiplett zentriert bei 8,73 $\tau$ .

H(2): Singulett bei 8,7 $\tau$ .

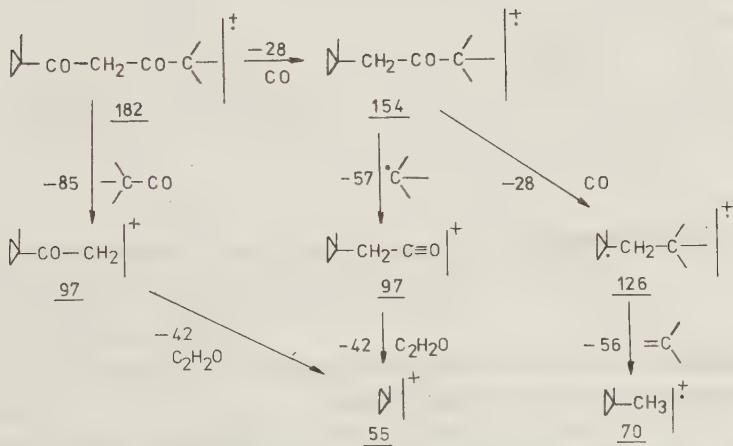
Die Lagen der beiden restlichen Protonen:

C-H: 4,35 $\tau$ , O-H: -3,7 $\tau$ .



Massenspektrum von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentan-2-one-1,3 (XXIX).

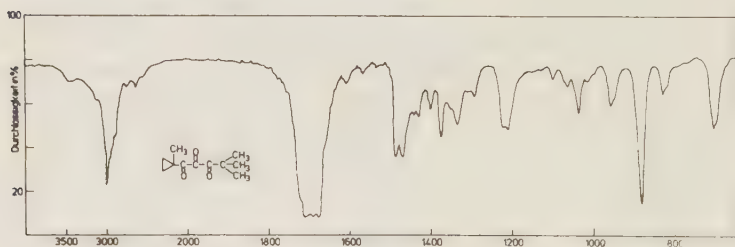
Schema 8:



### 2.3.2 Darstellung und Strukturbeweis von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3 (XXXI) und 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propantrion-1,2,3 (XXXII).

Die Oxidation der 1,3-Diketone (XXIX) und (XXX) wurde wie beim Dipivaloylmethan (II) mit nitrosen Gasen problemlos durchgeführt. Wir arbeiteten wieder in gereinigtem Methylenchlorid und erhielten in Ausbeuten von über 60 Prozent die Triketone (XXXI) und (XXXII). Die intermediär entstehenden Oxime konnten nicht gefaßt werden, auch nicht durch Variation von Temperatur und Lösungsmittel.

Analysenreine Produkte konnten durch mehrfache Destillation über eine Drehbandkolonne erhalten werden. Es empfahl sich nicht, die Rohprodukte durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid zu reinigen, da hierbei große Verluste infolge Benzilsäureumlagerung eintraten. Diese Folgereaktion trat auch schon in Substanz auf, sodaß die Triketone nicht unbegrenzt haltbar waren.



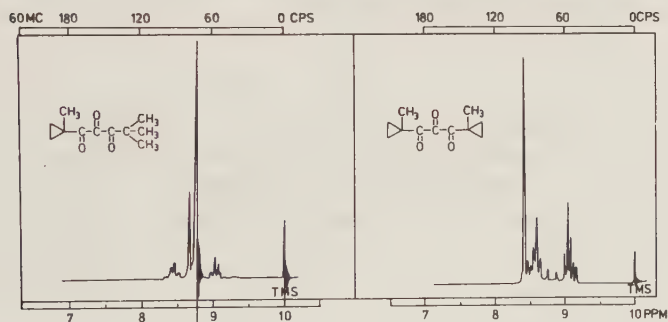
IR-Spektrum von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3 (XXXI) (als Film).

Das Spektrum zeigt eine stark strukturierte Carbonylbande. Der Hauptpeak liegt bei  $1705\text{ cm}^{-1}$ , seine Schultern

bei  $1718$  und  $1698\text{ cm}^{-1}$  und ein Nebenpeak bei  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Diese Nebenbande kommt in der Regel nur bei vicinalen Polycarbonylverbindungen vor, die die Gruppierung Aryl-CO-CO beinhalten<sup>109</sup>). Es ist jedoch wahrscheinlich, daß sie auch bei anderen Ringen mit  $\alpha$ -Dicarbonyl-Substituenten auftritt.

Die charakteristischen Banden von tert-Butyl- und Methylcyclopropyl-Rest kommen in gewohnter Weise.

Das IR-Spektrum von (XXXII) ist in seinem Gesamtbild entsprechend dem umseitig gezeigten. Die Carbonylbanden liegen leicht erhöht, die Hauptbande bei  $1712\text{ cm}^{-1}$ . Der CH-Valenzbereich zeigt Intensitätsunterschiede, wie bei den Diketonen beschrieben.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3 (XXXI) (50 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ) und 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propantrion-1,2,3 (XXXII) (50 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ).

Beide Spektren zeigen nur Absorptionen im Bereich der Alkane. Die nachfolgenden Bezeichnungen der Protonen sind analog denen von Seite 66.

(XXXI):

H(1a) und H(1'a): Multiplett zentriert bei 9,06  $\tau$ .

H(1b) und H(1'b): Multiplett zentriert bei 8,45  $\tau$ .

H(2): Singulett bei 8,66  $\tau$ .

Tert-Butyl: Singulett bei 8,8  $\tau$ .

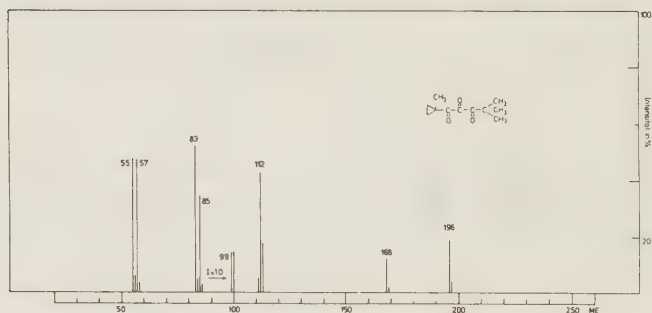
(XXXII):

H(1a) und H(1'a): Multiplett zentriert bei 9,02  $\tau$ .

H(1b) und H(1'b): Multiplett zentriert bei 8,55  $\tau$ .

H(2): Singulett bei 8,40  $\tau$ .

Die Zerfallsreihen der Massenspektren beider Triketone sind in den prinzipiellen Schritten gleich, es sei deshalb nur das Spektrum von (XXXI) erläutert.

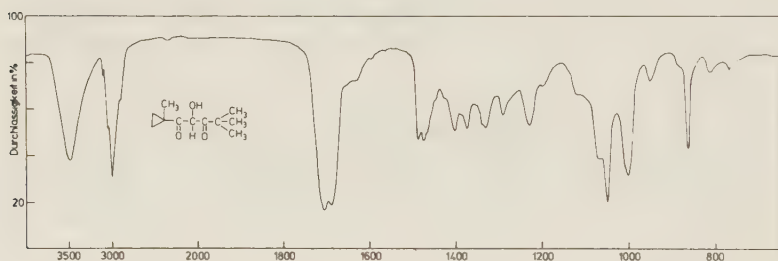


Massenspektrum von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3 (XXXI).

Umseitiges Zerfallsschema zeigt ein einfaches Verhalten des Molekülions, welches unter einmaliger Eliminierung von CO (28 ME) in zwei verschiedene Acyl-Hälften zerfällt (85 ME und 83 ME). Eine in geringem Maße stattfindende Zerfallsreaktion findet unter Sprengung des Cyclopropanrings statt.



reine Substanz, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt  $37^{\circ}\text{C}$ , ist an Laborluft einige Zeit beständig. Wie die nachstehenden Spektren beweisen, fällt das Redukton bei dieser Reaktion in der  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform an, diese kann jedoch, im Gegensatz zum Di-tert-butylredukton (VI) in die aci-Form umgelagert werden.



IR-Spektrum von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXIII) (in KBr).

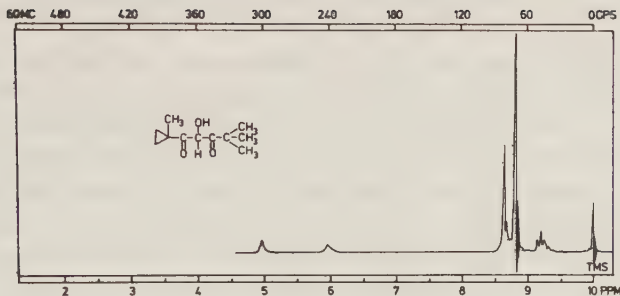
Die OH-Bande bei  $3450\text{ cm}^{-1}$  und die beiden Carbonylbanden bei  $1700$  und  $1685\text{ cm}^{-1}$  deuten durch ihre Lage und ihre leichten Verbreiterungen nur auf schwache Wasserstoffbrückenbindungen hin. Gleichwohl liegen sie bereits gegenüber den entsprechenden Banden des Di-tert-butylreduktons (VI) (S.12) bei größeren Wellenlängen. Die Bande bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  kann der Carbonylfunktion zugeordnet werden, die neben dem Cyclopropanring steht, die etwas elektronenreichere Ketogruppe neben der tert-Butylgruppe absorbiert bei  $1685\text{ cm}^{-1}$ .

Weitere charakteristische Banden sind:

$3090$  und  $3020\text{ cm}^{-1}$ : C-H Valenzschwingungen des Cyclopropan,

$2890$  und  $2975\text{ cm}^{-1}$ : C-H Valenzschwingungen der Methylgruppen,

$1050$  und  $860\text{ cm}^{-1}$ : Ringschwingungen des Cyclopropan.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXIII) (50 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ).

Alle Banden stehen im Einklang mit der Struktur der Verbindung:

H(1a) und H(1'a): Multiplett zentriert bei 9,25  $\tau$ .

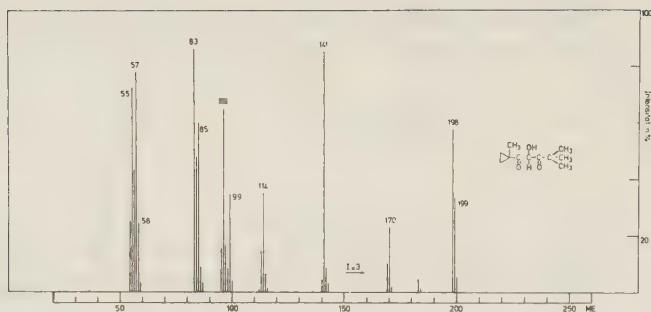
H(1b) und H(1'b): Multiplett zentriert bei 8,7  $\tau$ .

H(2): Singulett bei 8,66  $\tau$ .

(Die Bezeichnung der Protonen des Methylcyclopropylrests erfolgte wie auf Seite 66 beschrieben).

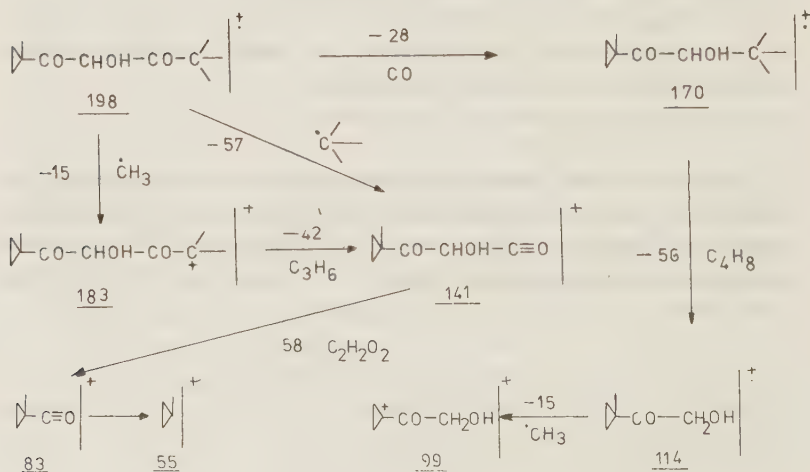
Tert-Butyl: Singulett bei 8,86  $\tau$ .

Die restlichen beiden Protonen kommen als Singuletts bei chemischen Verschiebungen von  $\tau = 5,95$  (Hydroxyl) und  $\tau = 4,97$  (CH). Es findet hier also keine Kopplung eines OH und eines CH Protons statt, wie sie beim Di-tert-butylreduktion beobachtet wurde.



Massenspektrum von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXIII).

Schema 10:



### 2.3.4 Untersuchung des 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXIII).

Die qualitative Untersuchung des Reduktions (XXXIII) ergab, daß die bei der Synthese anfallende  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform mit der aci-Form im Gleichgewicht steht:

1. Bei Zugabe von wenig wässriger Eisen-(III)-chloridlösung zu einer methanolischen Lösung des Reduktions tritt kurzzeitig eine intensive, blaugrüne Färbung auf, die schnell verblaßt. Der Effekt läßt sich mehrmals beobachten, wenn man mit Luft durchschüttelt.
2. Tillmanns Reagenz wird schnell entfärbt.
3. Nach Zugabe von Silbernitrat zur methanolischen Lösung des Reduktions fällt langsam, nach gelindem Erwärmen augenblicklich Silber aus.

Die quantitative Bestimmung des aci-Reduktionsgehalts methanolischer Lösungen von (XXXIII) bei verschiedenen  $p_H$ -Werten wurde mit  $1/100$  normaler Jodlösung in gepufferten Medien durchgeführt. Die Titrationen wurden bei Raumtemperatur sehr schnell (1 min) bis zur dauerhaften Blaufärbung von Stärkelösung durchgeführt.

$p_H^4$ : 12% Endiol

$p_H^5$ : 18% Endiol

$p_H^6$ : 28% Endiol

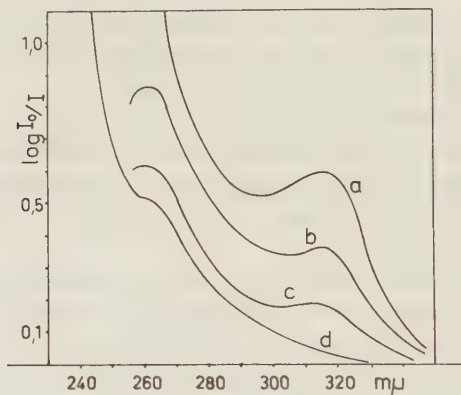
$p_H^7$ : 51% Endiol

Gibt man einen Überschuß an Jodlösung zur auf  $p_H^7$  gepufferten, methanolischen Reduktionslösung, und titriert nach zwei Stunden mit Natriumthiosulfat zurück, so ergibt sich ein scheinbarer Endiolgehalt von über 100 Prozent. Dies ist vermutlich auf Folgereaktionen zurückzuführen, deren Produkte ebenfalls Jod reduzieren (zB. Benzilsäureumlagerung des entstandenen Triketons und Decarboxylierung ergibt wieder eine Endiolgruppierung).

In ungepufferter Lösung wurde nur ein geringer Verbrauch an Jod beobachtet, da die bei der Reduktion von Jod entste-

hende Jodwasserstoffsäure einerseits das Gleichgewicht auf die Seite der  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform verschiebt, andererseits die Enolisierungsgeschwindigkeit herabsetzt.

Die Aufnahme der UV-Spektren des Reduktons (XXXIII) bei verschiedenen  $p_H$ -Werten in gepufferten Lösungen bestätigt die Befunde der Titrations mit Jodlösung.



UV-Absorptionsspektren von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXIII) (0,0015 molare Lösungen in 80% Äthanol/20% Pufferlösung).

- |                          |                            |
|--------------------------|----------------------------|
| a) gepuffert auf $p_H 7$ | b) gepuffert auf $p_H 6$   |
| c) gepuffert auf $p_H 5$ | d) gepuffert auf $p_H 4$ . |

Das Absorptionsmaximum der aci-Form liegt bei 272  $m\mu$ , das des Reduktons bei 325  $m\mu$ . Geht man für die Berechnung des molaren Extinktionskoeffizienten davon aus, daß die für  $p_H 4$  jodometrisch bestimmte Menge an Redukton ausschließlich der aci-Form zukommt, so beträgt  $\epsilon = 3,8 \times 10^3$ .

Unter acetylierenden Bedingungen wird aus der  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform des Reduktons das Diacetat der aci-Form gebildet; die chemischen Verschiebungen der beiden Acetoxy-

gruppen liegen bei  $\tau$ -Werten von 8,15 und 8,4.

Unter gleichen Bedingungen konnte aus dem Di-tert-butylreduktion nur die 4-Acetoxyverbindung gewonnen werden ( $\tau=7,98$ ).

Da das Redukton (XXXIII) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt (C-Atom 2), wurde auch versucht, eine chromatographische Racematspaltung durchzuführen. An einer Säule mit 140g mikrokristallinem Cellulosetriacetat (71-56 m, 15 min bei 80°C gequollen in Äthanol, L = 40cm,  $\phi_1 = 3,1$ cm, Eluens Äthanol, 200ml / h, Säulentemperatur 20°C) konnte das Redukton deutlich aktiviert werden. Drehwerte ließen sich jedoch nicht bestimmen, da offenbar während der Aufarbeitung der Proben zur Messung (Abziehen des Eluens, Auswiegen, in Chloroform aufnehmen) schnelle Racemisierung eintritt<sup>110</sup>).

Alle Versuche, die aci-Form in Substanz rein darzustellen, scheiterten. Dabei wurde die  $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -dicarbonyl-Form in trockenem Dimethylsulfoxid gelöst, Kalium-tert-butylat zugegeben und die braun gewordene Mischung nach etwa fünf Minuten in Essigsäure gegossen, die Eis enthielt. Die Aufarbeitung ergab eine weiße Substanz, die identisch war mit der Ausgangsverbindung. Es konnten jedoch nur noch etwa 30% zurückgewonnen werden.

#### Ergebnis:

Das Redukton (XXXIII) wurde in seiner  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform dargestellt. Es ist in Substanz relativ beständig gegen Luft und liegt in Lösung im Gleichgewicht mit seiner aci-Form vor. Gepufferte Lösungen geben alle Reaktionen, welche für aci-Reduktone typisch sind. Die aci-Form konnte in Substanz nicht gefaßt werden.

2.3.5 Darstellung und Strukturbeweis von 1,3-Bis-(1-methylcyclopropyl)-2-hydroxypropandion-1,3 (XXXIV), "Di-(1-methylcyclopropyl)-reduktion".

Der Ersatz der tert-Butylgruppe von (XXXIII) durch eine zweite Methylcyclopropylgruppe erbrachte für die Synthese größere Schwierigkeiten, für das chemische Verhalten des Reduktions größtenteils positiv erfüllte Erwartungen.

Wie erwartet sind die aci-Reduktion-Eigenschaften ausgeprägter vorhanden als bei (XXXIII). Das läßt sich leicht dadurch erklären, daß durch die Zunahme der Elektropositivität des zweiten Substituenten die Energieschwelle zwischen der 1,3-Diketo- und der aci-Form weiter erniedrigt wurde.

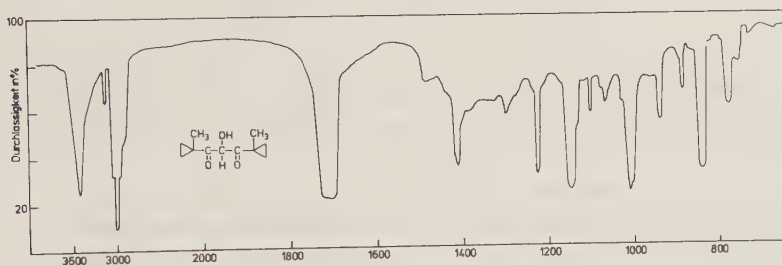
Andererseits wurde dadurch vor allem die Isolierung der Verbindung sehr erschwert.

Die Reduktion des Triketons 1,3-Bis-(1-methylcyclopropyl)-propantrion-1,2,3 (XXXII) konnte nicht mehr mit Natriumdithionit durchgeführt werden. Wir hofften nun, die möglicherweise chelatstabilisierte aci-Form von (XXXIV) durch Reduktion des Triketons mit Natriumborant fassen zu können. Dies gelang aber zunächst nicht, obwohl die wässrig-isopropanolische Lösung des gelbroten Triketons nach Zugabe eines geringen Überschusses an Natriumborant farblos geworden war. Trotz peinlichen Luftausschlusses bei Reaktion und Aufarbeitung konnte neben undefinierten Produkten nur 40 Prozent des eingesetzten Triketons isoliert werden.

Da wir bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung keine Hinweise auf das entsprechende Triol erhielten, konnten wir davon ausgehen, daß die Reduktion wunschgemäß auf der Oxidationsstufe des Reduktions stehengeblieben war. In der schwach alkalischen Reaktionslösung mußte daher die Verbindung überwiegend in der aci- bzw. in der Reduktionat-Form vorliegen, die sich der Isolierung widersetzte.

Es wurde daher so verfahren, daß die nach der Borantzugabe entfärbte Reaktionsmischung mit verdünnter Schwe-

felsäure auf einen  $p_H$ -Wert von etwa zwei gebracht wurde, die sehr langsame Gleichgewichtseinstellung unter mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur abgewartet wurde und dann erst die Aufarbeitung vorgenommen wurde. Durch diese Methode konnte das Redukton (XXXIV) in seiner 1,3-Diketoform in einer Ausbeute von 52% isoliert werden. Die farblosen Kristalle färben sich an Luft bereits nach wenigen Stunden rötlich; nach zwei Tagen ist der größte Teil der Substanz wieder in das Triketon umgewandelt.

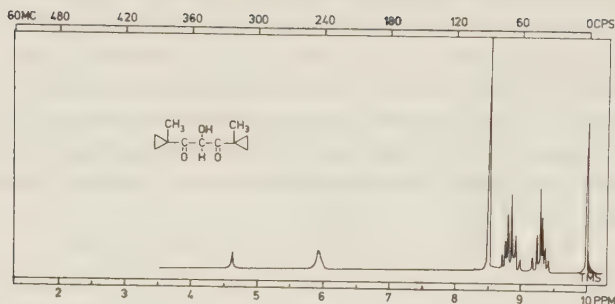


IR-Spektrum von 1,3-Bis-(1-methylcyclopropyl)-2-hydroxypropandion-1,3 (XXXIV) (in KBr).

Das Spektrum entspricht in seinen wesentlichen Banden dem von (XXXIII), ihre Lagen unterscheiden sich geringfügig. So deutet die Valenzschwingung der Hydroxylgruppe durch ihre Lage und Form ( $3420\text{ cm}^{-1}$ , verbreitert mit Ausläufern bis unterhalb  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) auf schwache intramolekulare Wasserstoffbrücken hin. Die Carbonylbande kommt leicht erhöht bei  $1715\text{ cm}^{-1}$ , eine Folge des größeren negativen induktiven Effektes des Methylcyclopropylrestes gegenüber der tert-Butylgruppe.

Weitere charakteristische Banden:

- $850\text{ und }1020\text{ cm}^{-1}$ : Cyclopropan-Ringschwingungen,
- $2975\text{ und }2985\text{ cm}^{-1}$ : C-H Valenzschwingungen der Methylgruppen,
- $3020\text{ und }3100\text{ cm}^{-1}$ : C-H Valenzschwingungen des Cyclopropanes.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,3-Bis-(1-methylcyclopropyl)-2-hydroxypropanedion-1,3 (XXXIV) (30 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ).

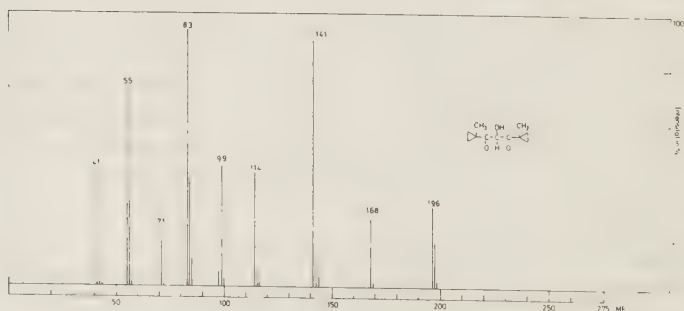
Das Spektrum ist sehr ähnlich dem der analogen Verbindung (XXXIII). Eine Kopplung von OH- und CH-Protonen, wie sie beim Di-tert-butylreduktion beobachtet wurde, tritt hier nicht auf.

H(1a) und H(1'a): Multiplett zentriert bei 9,3 $\tau$ .

H(1b) und H(1'b): Multiplett zentriert bei 8,9 $\tau$ .

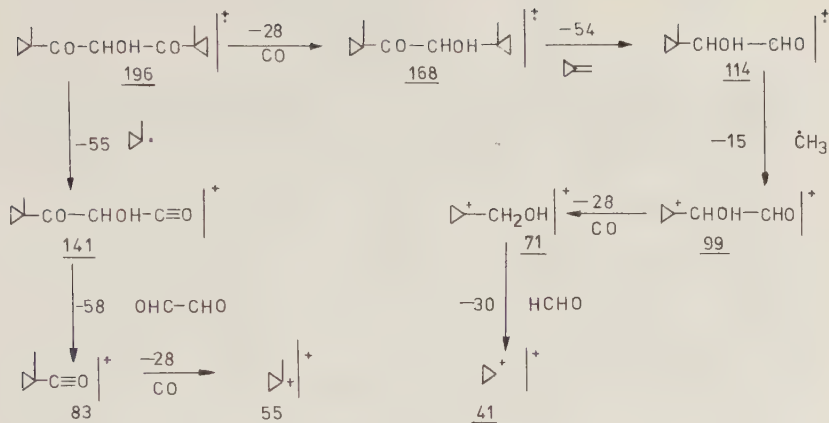
H(2): Singulett bei 8,55 $\tau$ .

Die beiden restlichen Protonen kommen als Singulett bei Verschiebungen von  $\tau$  = 4,65 (CH) und 5,95 (OH).



Massenspektrum von 1,3-Bis-(1-methylcyclopropyl)-2-hydroxypropanedion-1,3 (XXXIV).

Schema 11:



### 2.3.6 Untersuchung des 1,3-Bis-(1-methylcyclopropyl)-2-hydroxypropandion-1,3 (XXXIV).

Die qualitative Prüfung der Verbindung (XXXIV) auf seine aci-Redukton-Eigenschaften in Lösung ergab nur positive Befunde. Von den durchgeführten Proben seien erwähnt:

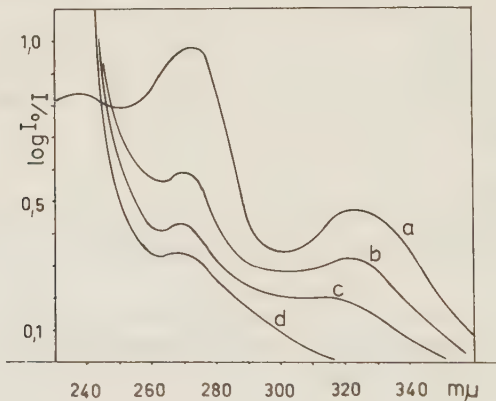
1. Zugabe von wenig wässriger Eisen-(III)-chloridlösung zu einer methanolischen Lösung von (XXXIV) ergibt eine sehr rasch verblassende hellblaue Färbung.
2. Tillmans Reagenz wird entfärbt.
3. Titan-(III)-chloridlösung führt zunächst zu einer dunkelbraunen Färbung, dann hellt sich die Lösung auf und es bleibt eine orange Farbe bestehen.
4. Nach Zugabe von TTC fällt rotes Triphenylformazan.
5. Auf Zugabe von Silbernitrat bildet sich augenblicklich ein schwarzer Niederschlag.

Die quantitativen Bestimmungen des aci-Reduktongehalts methanolischer Lösungen wurde mit  $1/100$  normaler Jodlösung

in gepufferten Medien durchgeführt:

|           |             |
|-----------|-------------|
| $p_H^4$ : | 15% Endiol  |
| $p_H^5$ : | 21% Endiol  |
| $p_H^6$ : | 33% Endiol  |
| $p_H^7$ : | 59% Endiol. |

Die UV-Spektren von (XXXIV) in gepufferten Lösungen bestätigen die Befunde der Titrations.



UV-Absorptionsspektren von 1,3-Bis-(1-methylcyclopropyl)-2-hydroxypropan-1,3-dion (XXXIV) (0,002 molare Lösungen in 80% Äthanol/20% Pufferlösung).

- |                          |                            |
|--------------------------|----------------------------|
| a) gepuffert auf $p_H^7$ | b) gepuffert auf $p_H^6$   |
| c) gepuffert auf $p_H^5$ | d) gepuffert auf $p_H^4$ . |

Die Maxima betragen für die aci-Form 260 mμ, für das Reduktonat-Anion 315 mμ;  $\epsilon = 3,5 \times 10^3$ . Dabei dürfte die Annahme, daß bei  $p_H^4$  die jodometrisch bestimmte Konzentration des Reduktions ausschließlich als aci-Form vorliegt, infolge des stärker sauren Reduktions (XXXIV) gegenüber (XXXIII), zu einer größeren Ungenauigkeit des Wertes führen.

Ergebnis:

Das Redukton (XXXIV) läßt sich nur in der  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform darstellen. Seine Lösung gibt alle Reaktionen, die für aci-Reduktone signifikant sind.

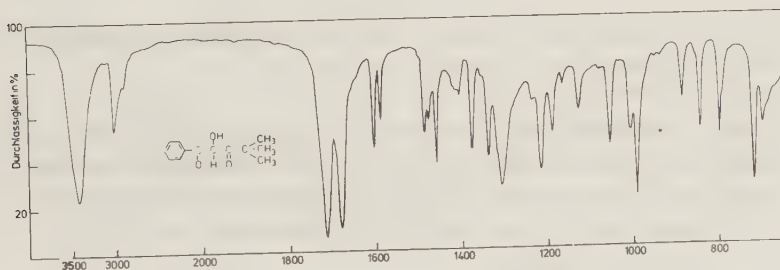
### 2.3.7 Darstellung und Strukturbeweis von 1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXV), "1-Phenyl-3-tert-butylreduktion".

Die dritte Möglichkeit, das Di-tert-butylreduktion (VI) einem für die Umlagerung in die aci-Form geeigneten "Umbau" zu unterziehen, besteht in der Substitution einer tert-Bu-tylgruppe durch den Phenylring.

Die Darstellung des 1-Phenyl-3-tert-butylreduktions (XXXV) erfolgte ebenfalls durch spezifische Reduktion des entsprechenden Triketons, des 1-Phenyl-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3.

Das Triketon ist bereits beschrieben<sup>115)</sup>, es wurde dargestellt durch Oxidation mit nitrosen Gasen von 1-Phenyl-4,4-dimethylpentandion-1,3, welches zugänglich war durch Esterkondensation von Pivalinsäuremethylester und Acetophenon mit Natriumamid als Base.

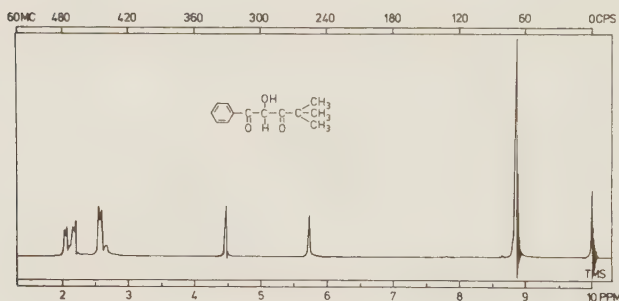
Die Reduktion des Triketons wurde in wässrig-methanolischer Lösung mit Natriumdithionit durchgeführt, das Reduktionsmittel fiel wiederum in seiner  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform an. Die reine Substanz wird an Luft nur langsam zum Triketon oxidiert, es genügt daher, die Reduktion unter stehendem Stickstoff auszuführen.



IR-Spektrum von 1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXV) (in KBr).

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der funktionellen Gruppen das erwartete, schon bekannte Bild. Die Absorption der Hydroxylgruppe liegt bei  $3400\text{ cm}^{-1}$ , ist etwas verbreitert und hat Ausläufer ins Langwellige bis  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Dies deutet auf schwache, intramolekulare Wasserstoffbrücken hin. Die beiden Carbonylbanden liegen bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  für die Benzoyl-, bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  für die Pivaloylgruppierung.

In gewohnter Weise kommen alle Banden der tert-Butyl- und Phenylsubstituenten.



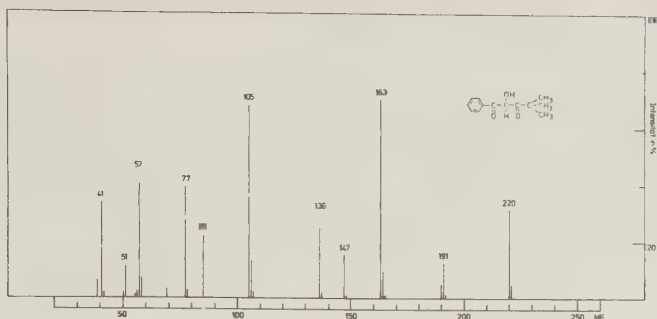
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-hydroxypentan-3-one-1,3 (XXXV) (40 mg in 0,4 ml  $\text{CCl}_4$ ).

Die chemischen Verschiebungen der neun äquivalenten Protonen der tert-Butylgruppe und der fünf Phenylprotonen betragen 8,9 $\tau$  (Singulett) und 2,35 $\tau$ , zentriert (Multipllett).

Die restlichen beiden Protonen absorbieren bei:

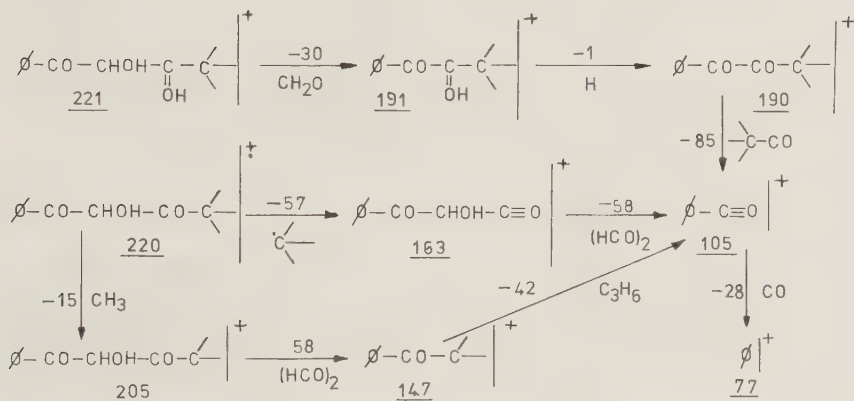
$\tau = 4,48$  (CH, Singulett),

$\tau = 5,72$  (OH, Singulett).



Massenspektrum von 1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-hydroxypentan-  
dion-1,3 (XXXV).

Schema 12:



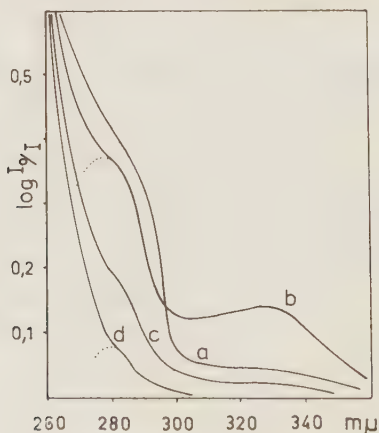
### 2.3.8 Untersuchung des 1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXV).

Die qualitative Untersuchung von (XXXV) auf seine Reduktion-Eigenschaften ergab auch hier, daß die bei der Darstellung anfallende  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform im Gleichgewicht steht mit der aci-Form, bzw. sich in diese in gelöstem Zustand umlagern läßt. Jedoch gibt eine äthanolische Lösung von (XXXV) die Reaktionen eines aci-Reduktions nur schwach und sehr langsam. Deutlich sind die ein aci-Reduktion charakterisierenden Proben, wenn man (XXXV) mit Kalium-tert-butylat in das Endiolat-Anion überführt und durch Ansäuern mit Essigsäure das Endiol freisetzt.

Die quantitative Bestimmung des Endiol-Gehalts gepufferter Lösungen von (XXXV) wurden wie unter 2.3.4 skizziert, durchgeführt. Es ergaben sich folgende aktuelle Konzentrationen an aci-Reduktion:

|           |      |
|-----------|------|
| $p_H^4$ : | 3%,  |
| $p_H^5$ : | 7%,  |
| $p_H^6$ : | 13%, |
| $p_H^7$ : | 25%. |

Wurde die Umlagerung mit starker Base erzwungen, so erhielt die essigsäure Lösung 63% aci-Form.



- a) ungepuffert,
- b) gepuffert auf  $p_H^7$ ,
- c) gepuffert auf  $p_H^6$ ,
- d) gepuffert auf  $p_H^5$ .

$$\epsilon = 4,3 \times 10^3$$

UV-Absorptionsspektrum von 1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXV) (0,0005 molare Lösungen in Äthanol, bzw. in 80% Äthanol/20% Pufferlösung).

Die Lage des Absorptionsmaximums der Carbonylgruppe der aci-Form bei etwa 280  $\mu$  kann nur als Schulter beobachtet werden, da die in ihrer Extinktion wesentlich stärkere Bande der phenylkonjugierten Ketogruppe der  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform sie größtenteils überdeckt. Andererseits ist der Intensitätsanstieg der Absorption des Reduktonat-Anions, dessen Konzentration über die Säurekonstante der Konzentration der aci-Form direkt proportional ist, bei 329  $\mu$  mit steigendem  $p_H$ -Wert sehr schön zu sehen.

Die Darstellung der aci-Form von (XXXV) in Substanz gelang ebenfalls nicht, es wurde neben unverändertem Ausgangsprodukt überwiegend das Triketon (1-Phenyl-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3) isoliert.

Die chromatographische Racematspaltung von (XXXV) gelang an einer Säule, gepackt mit 130g mikrokristallinem Cellulosetriacetat (71 - 37  $\mu$ m, 15 min gequollen in Athanol bei 80°C, L = 40 cm,  $\phi_i$  = 3,1 cm, Eluens Äthanol, 300 ml / h, Säulentemperatur 25°C). Es wurden für mittlere Anreicherung folgende Drehwerte gefunden:

| $\lambda$ | $[\alpha]_{\lambda}^{25}$ (Grad) |                          |
|-----------|----------------------------------|--------------------------|
| 589       | 4,57                             |                          |
| 578       | 5,00                             | c = 3,0 in<br>Chloroform |
| 546       | 5,81                             |                          |
| 435       | 18,9                             |                          |

Die angereicherten optischen Isomeren, von denen das positiv drehende zuerst eluiert wurde, konnten wieder racemisiert werden. Bei  $p_H$  8 erfolgte die verfolgbare Abnahme des Drehwertes mit einer Halbwertszeit von weniger als einer Minute.

Ergebnis:

Das Redukton (XXXV) wurde in seiner  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform dargestellt und ist in dieser Form gegen Laborluft lange Zeit stabil. Es steht in Lösung im Gleichgewicht mit seiner aci-Form.

### 3 Experimenteller Teil.

#### Allgemeines.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop VS Hans Bock gemacht, sie sind nicht korrigiert.

Die Infrarotspektren wurden mit dem Doppelstrahl-Spektrographen Nr. 86 der Firma Leitz, Wetzlar, und einem IR 12 - Spektralphotometer von Beckman aufgenommen.

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren diente ein Spektrometer A 60 der Firma Jeol.

Die Massenspektren wurden am Massenspektrometer Varian MAT CH - 4B aufgenommen. Für die Interpretationen derselben sei an dieser Stelle Herrn Dr. A. Haag besonders gedankt.

Als Ultraviolett-Spektrometer stand ein Unicam SP 700 der Firma Leitz zur Verfügung.

Gaschromatographische Untersuchungen wurden an einem Gerät GC - M der Firma Beckman durchgeführt, Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Trägergas Helium.

Die verschiedenen Spektren bzw. C,H - Analysen wurden von Frau Meloch, Fräulein Schmidt, Herrn Günthner und Herrn Zankel gemessen, wofür ich ihnen danken möchte.

### 3.1 Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylhepten-3-on-5 (I).

51g (0,5 Mol) Pinakolon, 43,5g (0,5 Mol) Pivalaldehyd, 12g (0,5 Mol) Natriumhydrid und 100ml abs. Cyclohexan werden unter Luftausschluß 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die braunschwarze Mischung wird auf 500g Eis und 10ml conc. Schwefelsäure gegossen, mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers bleibt eine halb feste Masse zurück, die nach Abpressen auf Ton sublimiert wird.

Ausbeute 56g (61% d.Th.) Schmp. 41°C

IR (Film): 1628 (C=C) 1690 (C=O)

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 8,91 und 8,94 (s, zwei tert-Butyl, 18 H)  
τ = 3,38 und 3,82 (AB-System, zwei olefinische H, J = 30 Hz)

|                                           |               |          |
|-------------------------------------------|---------------|----------|
| C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O (168,3) | Ber. C 78,50% | H 11,95% |
|                                           | Gef. C 78,03% | H 11,89% |

### 3.2 Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylheptandion-3,5 (II).

Zu einer Suspension von 38g (1 Mol) Natriumamid in 500ml abs. Äther wird unter Rühren innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 102g (1 Mol) Pinakolon in 100ml abs. Äther gegeben. 116g (1 Mol) Methylpivalat in 200ml abs. Äther werden innerhalb eines Zeitraums von 2 Stunden zugetropft und die Mischung über Nacht am Rückfluß erhitzt. Dann gießt man auf Wasser, neutralisiert vorsichtig mit verd. Schwefelsäure, äthert mehrmals aus und engt, ohne vorher zu trocknen, stark ein. Der ölige Rückstand wird mit dem gleichen Volumen an Methanol verdünnt und zu einer heißen, gesättigten, wässrigen Kupferacetatlösung gegeben. Nach dem Erkalten saugt man die blauen Kristalle des Kupferkomplexes ab, wäscht mit we-

nig Ligroin und saugt trocken. Die ätherische Lösung des Kupferkomplexes wird durch Schütteln mit 10 prozentiger Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die ätherische Phase entfärbt. Anschließend wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute 52g (28% d. Th.) Sdp. 97°C/20 Torr

IR (Film): 2250-3300 (enolische OH)  
1450-1750 (C=O, Teil eines Chelats).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 8,86 (s, zwei tert-Butyl, 18 H)  
 $\tau$  = 4,48 (s, =C-H, 1 H)  
 $\tau$  = -3 (s, enol. OH, 1 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (184,3) Ber. C 71,82% H 10,89%  
Gef. C 71,86% H 10,84%

### 3.3 Darstellung von 2,2-Dimethylisobutylpivalat (III).

116g (1 Mol) Methylpivalat und 36g (1,5 Mol) Natriumhydrid werden zu 1L abs. Cyclohexan in einen 2L Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler gegeben. Zur heftig gerührten, siedenden Lösung werden 102g (1 Mol) Pinakolon und 100ml abs. Cyclohexan innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Zur Mischung werden 200ml conc. Salzsäure so schnell wie möglich zugetropft, wobei sie sich klärt und Natriumchlorid ausfällt. Dann wird auf Eiswasser gegossen, die organische Phase mehrmals mit je 500ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum über eine 10cm Vigreux-Kolonnen destilliert.

Ausbeute 108g (58% d. Th.) Sdp. 102°C/36 Torr

IR (Film): 1730 (C=O) 1160 (C-O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ )  $\tau$  = 8,91 und 9,15 (s, zwei tert-Butyl, 18 H)  
 $\tau$  = 8,96 (d,  $\text{CH}_3$ , 3 H,  $J=12\text{Hz}$ )  
 $\tau$  = 5,48 (quart, CH, 1 H,  $J=12\text{Hz}$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (186,3) Ber. C 70,95% H 11,91%  
 Gef. C 70,83% H 11,93%

### 3.4 Darstellung von 1-tert-Butyl-2-pivaloyloxiran (IV).

35g (0,2 Mol) 2,2,6,6-Tetramethylhepten-3-on-5 (I) werden in 100ml Methanol gelöst und mit 20ml 4n Natronlauge versetzt. In die gekühlte Lösung werden langsam 52ml 15 prozentige Wasserstoffperoxidlösung eingetropft. Nach 2 Stunden wird in 1L Wasser gegossen, ausgeäthert, die Ätherphase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das halbfeste Rohprodukt wird über einen Luftkühler im Wasserstrahlvakuum destilliert, die reine Substanz erstarrt in der Vorlage.

Ausbeute 27g (73,5% d. Th.) Sdp.  $114^\circ\text{C}/21$  Torr  
 Smp.  $37^\circ\text{C}$

IR (KBr): 1715 (C=O), 800, 900, 1155, 1240 (Epoxid)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 8,84 und 9,07 (s, zwei tert-Butyl, 18 H)  
 $\tau$  = 6,44 und 7,42 (AB-System, HC-CH, 2 H,  
 $J=2,5\text{Hz}$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (184,3) Ber. C 71,82% H 10,89%  
 Gef. C 71,14% H 10,81%

### 3.5 Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylheptantrion-3,4,5 (V)<sup>30</sup>.

61g (0,33 Mol) 2,2,6,6-Tetramethylheptandion-3,5 (II) werden in 300ml gut gereinigtem Methylenchlorid ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{I}$  sauer)

gelöst. Durch die auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung leitet man einen trockenen Strom nitroser Gase bis sich die Lösung dunkelgrün färbt. Nach zwölfstündigem Stehen bei Raumtemperatur bläst man mit Stickstoff das überschüssige  $\text{NO}_2$  aus der jetzt roten Lösung, neutralisiert mit Natriumbicarbonatlösung und trocknet gut über Natriumsulfat. Das Abziehen des Lösungsmittels erfolgt am Rotationsverdampfer, der Rückstand wird über eine Drehbandkolonne im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute 41,5g (63% d. Th.) Sdp.  $70^{\circ}\text{C}/14$  Torr

IR (Film): 1715 ( $\text{C}=\text{O}$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 8,75$  (s, zwei tert-Butylgruppen mit identischen Umgebungen, 18 H)

MS (70 eV):  $m/e = 198$  ( $\text{M}^+$ ), 170, 85, 57.

|                                                 |               |         |
|-------------------------------------------------|---------------|---------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198,23) | Ber. C 66,71% | H 9,15% |
|                                                 | Gef. C 66,79% | H 9,14% |

Bricht man bei obigem Ansatz die Reaktion ab wenn etwa 15g an nitrosen Gasen eingeleitet sind, so kann man durch Filtration des roten Reaktionsgemisches bei  $-10^{\circ}\text{C}$  die farblosen Kristalle von 4-Isonitroso-2,2,6,6-tetramethylheptandion-3,5 isolieren. Sie können aus wenig Chloroform umkristallisiert werden.

Ausbeute 12g (19% d. Th.) Smp.  $128^{\circ}\text{C}$

IR (KBr): 3550 (OH), 1720 und 1740 ( $\text{C}=\text{O}$ , aufgespalten)  
1640 ( $\text{C}=\text{N}$ , schwach)

$^1\text{H-NMR}$  (D-Aceton):  $\tau = 8,76$  (s, zwei tert-Butyl, 18 H)  
 $\tau = 3,02$  (s, =NOH, 1H)

MS (70 eV):  $m/e = 213$  ( $\text{M}^+$ ), 184, 157, 127, 112, 85, 57.

$$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \quad (213,24)$$

Ber. C 62,27% H 8,98% N 6,67%

Gef. C 52,27% H 9,02% N 6,61%

### 3.6 Darstellung von 2,2,6,6-Tetramethylheptandion-3,5-ol-4 (VI), "Di-tert-butylreduktion"

9,9g (50 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylheptantrion-3,4,5 (V) werden in 50ml Methanol gelöst und mit soviel Wasser versetzt, bis eine leichte Trübung sichtbar wird, etwa 20ml. Dann trägt man unter Rühren 15g Natriumdithionit ein und rührt noch drei Stunden unter stehendem Stickstoff bei Raumtemperatur weiter; die Reaktionsmischung ist dann farblos geworden. Man verdünnt mit 300ml Wasser und extrahiert in einem Kutscher-Steudel mit Äther, wobei man in den Siekolben etwas Natriumdithionit zur Verhinderung der Autoxidation gibt. Die ätherische Lösung wird filtriert und sofort eingengt, ohne sie vorher zu trocknen. Aus der auf ein Viertel eingengten Lösung kristallisiert im Kühlschrank das Redukton aus. Es wird mehrmals sublimiert.

Ausbeute 2,4g (24% d. Th.)

Smp. 39°C

IR (KBr): 3500 (verbreitert, OH), 1680 und 1710 (C=O)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 8,87 (s, zwei tert-Butyl, 18 H)  
 $\tau$  = 4,87 und 6,01 (AB-System HO-CH, 2 H,  
 $J$  = 6,2 Hz).

MS (70 eV):  $m/e = 200$  ( $M^+$ ), 185, 143, 101, 85, 57.

$$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3 \quad (200, 24)$$

Ber. C 66,08% H 10,05%

Gef. C 65,99% H 10,11%.

3.6.1 Reduktion von 2,2,6,6-Tetramethylheptantrion-3,4,5 (V)  
mit Natriumborarat. Tri-(3,3-dimethylbutanon-2-yl)-borat.

9,9g (50 mMol) 2,2,6,6-Tetramethylheptantrion-3,4,5 (V) werden in 50ml Isopropanol gelöst und langsam mit 30ml Wasser versetzt. Dann gibt man in kleinen Portionen unter Eiskühlung 1g Natriumborarat (26 mMol) zu und rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion; die Lösung ist völlig farblos geworden. Man verdünnt mit 200ml Wasser, sättigt die trübe Mischung mit Kochsalz und äthert mehrmals aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine farblose, kristalline Substanz, die aus Cyclohexan unter Zusatz von wenig Benzol umkristallisiert wird.

Ausbeute 3,3g (74% d. Th.) Smp. 92°C.

IR (KBr): 1710 (C=O)  
1400 (B-O).

MS (70 eV):  $m/e = 357 (M^+ + 1), 299, 271, 241, 213, 184, 156, 127, 85, 57.$

$C_{18}H_{33}BO_6$  (356,19) Ber. C 60,69% H 9,33%  
Gef. C 60,41% H 9,15%

Bei schneller Verseifung des Esters mit starker Schwefelsäure unter Luftausschluß kann eine stark reduzierende Substanz gefaßt werden, die Enolform des Alkohols 3,3-Dimethylbutanon-2-ol.

### 3.7 Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexan- dion-2,4 (VIII).

23g (1 Grammatom) Natrium werden unter Kühlung und Feuchtigkeitsschluß in 200ml abs. Äthanol gelöst. Der überschüssige Alkohol wird am Rotationsverdampfer mit zwischengeschaltetem Trockenturm vollständig abgezogen. Das trockene Natriumäthylat wird mit 200ml abs. Benzol aufgeschlämmt und 142g (1 Mol) Trifluoressigsäureäthylester in 200ml abs. Benzol langsam unter Rühren zugetropft, wobei sich das Natriumäthylat unter starker Erwärmung löst. Zur klaren Lösung wird im Verlauf von 2 Stunden eine Lösung von 100g (1 Mol) Pinakolon in 100ml abs. Benzol zugegeben und noch eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt. Die Zersetzung der Reaktionsmischung geschieht mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumhydrogensulfat in Wasser bis zur neutralen Reaktion. Nach Filtration des Niederschlags wird mit 500ml heißgesättigter, wässriger Kupfer-(II)-acetatlösung versetzt. Nach dem Abkühlen wird die tiefblaue organische Phase abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und der Kupferkomplex aus Methanol umkristallisiert.

Zur Darstellung des freien Diketons wird der Kupferkomplex in Äther gelöst und so lange mit halbkonzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis die Ätherphase völlig entfärbt ist. Die ätherische Lösung wird zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine 50cm Spiegelkolonne bei Normaldruck destilliert.

Ausbeute 158g (81% d. Th.) Sdp. 138-141°C, (Lit<sup>34</sup>).

IR (Film): 2400-3350 breit (intramolekulare OH-Brücke)  
1550-1720 breit mit Maximum bei 1635 (C=O)

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 8,9 (s, tert-Butyl, 9 H)  
 $\tau$  = 4,1 (s, =CH, 1 H)  
 $\tau$  = -4,3 (s, enolische OH, 1 H).

MS (70 eV):  $m/e = 196 (M^+)$ , 168, 139, 127, 97, 85, 69, 57.

$C_8H_{11}F_3O_2$  (196,12) Ber. C 48,99% H 5,65%  
Gef. C 48,15% H 5,71%

1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4 (IX) wurde analog dargestellt, die Reinigung erfolgte durch Wasserdampfdestillation. Ansatz 1-molar.

Ausbeute 174g (80,5% d. Th.) Smp. 44-46°C, (Lit<sup>34</sup>).

IR (KBr): 2500-3450 breit (intramolekulare OH-Brücke)  
1480-1700 breit mit Maximum bei 1610 (C=O)

$^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau = 3,5$  (s, =CH, 1 H)  
 $\tau = 2,35$  (mc, aromatische Protonen, 5 H)  
 $\tau = -3,5$  (s, enolische OH, 1 H).

MS (70 eV):  $m/e = 216 (M^+)$ , 147, 131, 105, 97, 77, 69.

$C_{10}H_7F_3O_2$  (216,11) Ber. C 55,57% H 3,27%  
Gef. C 54,98% H 3,31%

### 3.8 Darstellung von 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (XI).

39g (0,2 Mol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (VIII) werden in 200ml abs. Cyclohexan gelöst und auf -20°C gekühlt. In die Lösung kondensiert man 16g (0,25 Mol) Nitrosylchlorid, welches zur Entfernung von HCl zweimal umkondensiert wurde<sup>37</sup>). Die tiefrote Lösung wird 30 min auf -20°C gehalten, dann wird während des Auftauens bis 0°C ein langsamer Strom trockenen Stickstoffs durchgeleitet (Dauer etwa 2 Stunden). Die ausgefallenen Kristalle werden bei 0°C filtriert und aus abs. Hexan umkristallisiert.

Ausbeute 27g (61% d. Th.) Smp. 73°C.

IR (KBr): 3420 (=N-OH)  
1710 (C=O)  
1605 (schwach, C=N)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton)  $\tau$  = 8,77 (s, tert-Butyl, 9 H)  
 $\tau$  = 3,95 (s, =N-OH, 1 H).

MS (70 eV):  $m/e$  = 225 ( $\text{M}^+$ ), 187, 169, 141, 97, 85, 69, 57.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_3$  (225,11) Ber. C 42,68% H 4,48% N 6,22%  
Gef. C 42,31% H 4,53% N 6,31%

3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-4-phenylbutandion-2,4 (XII)  
konnte auf analoge Weise dargestellt werden. Der Ansatz war  
ebenfalls 0,2 molar (43g) an (IX).

Ausbeute 32g (65% d. Th.) Smp. 96°C.

IR (KBr): 3350 (=N-OH)  
1740 und 1675 (zwei C=O)  
1605 (C=N)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\tau$  = 3,88 (s, =N-OH, 1 H)  
 $\tau$  = 2,35 (mc, aromatische Protonen, 5 H).

MS (70 eV):  $m/e$  = 245 ( $\text{M}^+$ ), 148, 131, 105, 77, 69.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}_3$  (245,09) Ber. C 49,00% H 2,47% N 5,72%  
Gef. C 48,52% H 2,54% N 5,70%

b) 4,6g (0,2 Grammatom) Natrium werden unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluß in 100ml abs. Äthanol gelöst. Unter weiterer Kühlung wird ein Gemisch von 15g (0,2 Mol) Äthyl= nitrit und 39g (0,2 Mol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexan= dion-2,4 (VIII) im Verlauf von 30 Minuten zugetropft und danach 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man verdünnt mit Wasser auf das fünffache Volumen, neutralisiert vor= sichtig mit verdünnter Schwefelsäure und äthert mehrmals aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden über Nat= riumsulfat getrocknet, der Äther völlig abgedampft und der verbleibende Rückstand aus trockenem n-Hexan umkristalli= siert.

Ausbeute 22g (49% d. Th.)

Smp. 71-73°C.

Bei der Darstellung von 3-Isonitroso-4-phenylbutandion-2,4 (XII) wurde die äquimolare Mischung von Äthylnitrit und Di= keton (IX) in 50ml abs. Äthanol gelöst. Ansatz 0,2 molar.

Ausbeute 26g (53% d. Th.)

Smp. 96°C.

c) 19,6g (0,1 Mol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (VIII) werden in 100ml gereinigtem Cyclohexan ( $Al_2O_3$  / I, ba= sisch) gelöst und auf -20°C gekühlt. Dann leitet man 8,4g (110 mMol) nitroser Gase, die mehrmals, unter Zwischenschal= tung eines mit Calciumchlorid gefüllten Trockenturms, umkon= densiert worden waren, durch die Lösung. Man hält die Tempe= ratur 4 Stunden bei -20°C und saugt dann die ausgefallenen Kristalle ab. Umkristallisieren wieder aus n-Hexan.

Ausbeute 7g (31% d. Th.)

0,1 molarer Ansatz an 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4 (IX) ergibt 9g 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-4-phenylbutandi= on-2,4 (XII) (36% d. Th.).

3.9 Reduktion von 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (XI) mit Natriumboranat.

11,2g (50 mMol) 3-isonitroso-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (XI) werden in 50ml Isopropanol gelöst und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Zur gekühlten Lösung werden im Verlauf von 15 min 1,9g (50 mMol) Natriumboranat in kleinen Portionen so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 20°C ansteigt. Nach weiterem 30-minütigem Rühren bei RT versetzt man mit 500ml Wasser und sättigt mit Natriumchlorid. Die trübe Mischung wird mehrmals ausgeäthert, die ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingedampft. Die farblose, wachsartige Substanz wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute 7,5g (70% d. Th.) Smp. 168°C.

IR (KBr): 3520 (OH)  
3325 und 3380 (NH<sub>2</sub>)  
1645 (NH<sub>2</sub>-Deformation)

MS (70 eV):  $m/e$  = 215 (M<sup>+</sup>), 197, 159, 126, 99, 87, 69, 57.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (215,17) Ber. C 44,65% H 7,49% N 6,51%  
Gef. C 44,58% H 7,51% N 6,46%

3.10 Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-methoxyhexen-2-on-4 (XIV).

196g (1 Mol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (VIII) und 50ml Methanol werden in einem 2L Rundkolben, der mit Intensivkühler und Magnetrührer versehen ist und in einem Eisbad steht, vorgelegt. Aus 124g (1,2 Mol) N-Nitroso-N-methylharnstoff werden 1,5L ätherische Diazomethan-Lösung bereitet, die nach kurzem Trocknen über

Ätznatron-Plätzchen in Portionen von jeweils etwa 100ml durch den Kühler zugegeben werden (mit Pipette und Gummiball). Dabei wird vor jeder Zugabe die völlige Entfärbung der Reaktionslösung, die unter Stickstoffentwicklung vor sich geht, abgewartet. Ein größerer Überschuß an Diazomethan in der Reaktionslösung muß vermieden werden. Nach Beendigung der Zugabe der Diazomethan-Lösung rührt man 4 Stunden bei Raumtemperatur, trocknet die farblose Lösung über Natriumsulfat und destilliert den Äther bei Normaldruck ab. Die Rektifizierung des Enoläthers erfolgt über eine 30cm Spiegelkolonne im Wasserstrahlvakuum.

Ausbeute 156g (74% d. Th.)      Sdp. 156-159°C.

IR (Film):      1700 (C=O)  
                  1645 (C=C)

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 8,85 (s, tert-Butyl, 9 H)  
                  τ = 6,20 (s, -O-CH<sub>2</sub>, 3 H)  
                  τ = 3,85 (s, =CH, 1 H).

MS (70 eV): m/e = 210 (M<sup>+</sup>), 195, 182, 167, 153, 141, 85, 69, 57.

|                                                                       |               |         |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|---------|
| C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (210,15) | Ber. C 51,43% | H 6,23% |
|                                                                       | Gef. C 50,98% | H 6,29% |

Nimmt man die Methylierung von (VIII) invers vor, legt also die ätherische Diazomethanolösung vor und tropft (VIII) langsam zu, so entsteht 3-Methoxy-3-trifluormethyl-4-pivaloylpyrazolin (XVI) als Hauptprodukt. Ansatz 19,6g (100 mmol) (VIII).

Ausbeute 11,5g (46% d. Th.)      Smp. 138°C.

IR (KBr): 1690 (C=O)  
1405 und 1570 (-N=N-)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 8,75 (s, tert-Butyl, 9 H)  
 $\tau$  = 6,9 (s, O-CH<sub>3</sub>, 3 H)  
 $\tau$  = 6,27 (s, CH<sub>2</sub>, 2 H)  
 $\tau$  = 6,1 (s, CH, 1 H).

MS (70 eV):  $m/e$  = 252 ( $\text{M}^+$ ), 222, 195, 163, 126, 85, 69, 57.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$  (252,18) Ber. C 47,62% H 5,99% N 11,10%  
Gef. C 47,42% H 6,02% N 11,24%

Die Methylierung von 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4 (IX) zu 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2-methoxybuten-2-on-4 (XV) wurde analog durchgeführt. Es wurden 216g (1 Mol) (IX) vor=gelegt.

Ausbeute 148g (65% d. Th.) Sdp. 145°C/17 Torr

IR (Film): 1645 (C=O konjugiert)  
1605 (C=C)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 6,2 (s, O-CH<sub>3</sub>, 3 H)  
 $\tau$  = 3,4 (s, =CH, 1 H)  
 $\tau$  = 2,4 (mc, aromatische Protonen, 5 H)

MS (70 eV):  $m/e$  = 230 ( $\text{M}^+$ ), 161, 153, 105, 77, 69.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2$  (230,13) Ber. C 57,40% H 3,94%  
Gef. C 57,01% H 3,97%

3.11 Darstellung von 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2,3-dimethoxybutanon-4 (XVII).

34,5g (150 mmol) 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4-enolmethylläther (XV) werden in 50ml Methanol gelöst und mit 200ml 10 normaler Natronlauge versetzt. Man kühlt die Lösung auf 0°C und tropft langsam 4ml 30 prozentige Wasserstoffperoxidlösung ein, daß die Temperatur nicht über 5°C ansteigt. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur. Von dem jetzt zweiphasigen Gemisch trennt man die untere, ölige Phase ab, verdünnt die obere mit 200ml Wasser und äthert mehrmals aus. Ätherische Auszüge und die abgetrennte Phase werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der ölige Rückstand wird im Ölvakuum destilliert, die reine Substanz erstarrt nach einiger Zeit in der Vorlage zu farblosen Kristallen.

Ausbeute 31g (79% d. Th.)

Smp. 56-59°C.

IR (Film): 1690 (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ -Aceton):  $\tau$  = 6,70 und 6,72 (s, C-H, 2 H)  
 $\tau$  = 6,59 und 6,63 (s, O-CH<sub>3</sub>, 6 H)  
 $\tau$  = 2,4 (mc, aromatische Protonen, 5 H)

MS (70 eV):  $m/e$  = 262 ( $\text{M}^+$ ), 232, 230, 193, 153, 143, 105, 77, 69.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3$  (262,18)

Ber. C 54,97% H 5,00%

Gef. C 55,06% H 4,97%

3.11.a Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dimethoxyhexanon-4 (XVIII).

10,5g (50 mmol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4-enolmethylläther (XIV) werden in 50ml Methanol gelöst und mit

20ml 10n Natronlauge versetzt. Man kühlt die Mischung mit einem Eis/Kochsalz-Bad und tropft 2ml 30 prozentige Wasserstoffperoxidlösung so langsam ein, daß die Temperatur nicht über 0°C ansteigt. Man läßt 5 Minuten stehen, trennt die entstandene untere Phase ab und läßt sie über eine gekühlte Säule ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  /I, basisch, 0°C) laufen, Laufmittel Diäthyläther. Das Lösungsmittel wird bei tiefer Temperatur im Hochvakuum abgezogen.

Ausbeute 5,5g (45,5% d. Th.)

IR (Film): 1715 (C=O)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 8,93 (s, tert-Butyl, 9 H)  
 $\tau$  = 7,15 und 7,20 (s, C-H, 2 H)  
 $\tau$  = 6,60 und 6,66 (s, O-CH<sub>3</sub>, 6 H)

MS (70 eV):  $m/e$  = 242 ( $\text{M}^+$ ), 212, 210, 185, 173, 153, 143, 85, 69, 57.

|                                                           |               |         |
|-----------------------------------------------------------|---------------|---------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}_3$ (242,18) | Ber. C 49,59% | H 7,08% |
|                                                           | Gef. C 50,12% | H 6,91% |

Die Substanz konnte durch die Reinigungsmethode nicht vollständig rein erhalten werden, GC: 98%.

Die Siedepunktsbestimmung ohne Beachtung der Umlagerung ergab 82°C/10 Torr.

3.12 Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-acetoxyhexen-2-on-4 (XIX).

98g (0,5 Mol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (VIII) werden in 250g (2,5 Mol) Isopropenylacetat gelöst. Die Lösung wird mit 2g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 20 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach wird mit Wasser annähernd neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das überschüssige Isopropenylacetat am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Destillation erfolgt im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute 94g (79% d. Th.) Sdp. 34-36°C/0,03 Torr

IR (Film): 1795 (C=O der Vinylestergruppe)  
1710 (C=O des Pivaloylrestes)  
1620 (C=C)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 8,85 (s, tert-Butyl, 9 H)  
 $\tau$  = 7,8 (s, -O-CO-CH<sub>3</sub>, 3 H)  
 $\tau$  = 3,25 (s, =CH, 1 H)

MS (70 eV):  $m/e$  = 238 ( $\text{M}^+$ ), 210, 196, 181, 168, 153, 139, 127, 85, 69, 57.

|                                                           |               |         |
|-----------------------------------------------------------|---------------|---------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3$ (238,14) | Ber. C 50,39% | H 5,50% |
|                                                           | Gef. C 49,91% | H 5,51% |

1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4 (IX) wurde auf die gleiche Weise in sein Enolacetat 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2-acetoxybuten-2-on-4 (XX) übergeführt. Die Reaktionsdauer wurde auf 36 Stunden ausgedehnt. Ansatz halbmolar wie oben (108g IX).

Ausbeute 91g (71% d. Th.) Sdp. 75°C/0,01 Torr

IR (Film): 1790 (C=O der Vinylestergruppe)  
1695 (C=O des Benzoylrestes)  
1605 (C=C)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 7,60 (s,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , 3 H)  
 $\tau$  = 2,80 (s,  $=\text{CH}$ , 1 H)  
 $\tau$  = 2,35 (mc, aromatische Protonen, 5 H)

MS (70 eV):  $m/e$  = 258 ( $\text{M}^+$ ), 230, 216, 181, 146, 105, 77, 69.

|                                                        |               |         |
|--------------------------------------------------------|---------------|---------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3$ (258,13) | Ber. C 55,83% | H 3,51% |
|                                                        | Gef. C 55,78% | H 3,53% |

3.13 "Oxidation" von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-acetoxihexen-2-on-4 (XIX).

23,8g (100 mmol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-acetoxihexen-2-on-4 (XIX), 50ml Methanol und 3ml 30 prozentige Wasserstoffperoxidlösung werden gemischt und mit einer Eis-Kochsalz Mischung gekühlt. Dann werden langsam 20ml 10 normale Natronlauge eingetropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird aufgearbeitet wie unter 3.11.a beschrieben.

Das Produkt ist identisch mit (XVIII).

Ausbeute 9g (37% d. Th.).

Nach obiger Vorschrift wurde auch 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2-acetoxibuten-2-on-4 (XX) umgesetzt und ergab (XVI). 0,1 molarer Ansatz = 25,8g (XX).

Ausbeute 16g (61% d. Th.).

3.14 Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 (XXII).

98g (0,5 Mol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (VIII) und 40g (0,5 Mol) Pyridin absolut werden in 200ml trockenem Petroläther (30-60°C) gelöst. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropft man 54g (0,5 Mol) Trimethyl-chlorsilan zu und erhitzt 8 Stunden am Rückfluß. Nach dem Abkühlen läßt man über Nacht stehen, filtriert das ausgefallene Pyridiniumchlorid ab, wäscht mit trockenem Petroläther nach und zieht das Lösungsmittel ab. Der farblose Rückstand wird über eine kurze Vigreux-Kolonnen im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

Ausbeute 63g (47% d. Th.)

Sdp. 38°C/0,7 Torr

IR (Film): 1700 (C=O)

1627 (C=C)

1260 (Si-CH<sub>3</sub> Rocking)

1080 (Si-O Valenz)

945 (Si-C Valenz der Trimethylsilylgruppe)

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9,7 (s, Trimethylsiloxy, 9 H)

τ = 8,9 (s, tert-Butyl, 9 H)

τ = 3,8 (s, =CH, 1 H)

MS (70 eV): m/e = 268 (M<sup>+</sup>), 253, 211, 85, 73, 69, 57.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (268,29) Ber. C 49,24% H 7,13%

Gef. C 48,89% H 7,22%

1,1,1-Trifluor-4-phenyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 (XXIII) wurde auf die gleiche Weise aus dem entsprechenden 1,3-Diketon (IX) dargestellt. Ansatz ebenfalls halbmolar.

Ausbeute 62g (43% d. Th.)

Sdp. 84°C/0,8-1 Torr

IR (Film): 1680 (C=O)  
 1615 (C=C)  
 1260 (Si-CH<sub>3</sub> Rocking)  
 1050 (Si-O Valenz)  
 945 (Si-C Valenz der Trimethylsilylgruppe)

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 9,7 (s, Trimethylsiloxy, 9 H)  
 $\tau$  = 3,55 (s, =CH, 1 H)  
 $\tau$  = 2,42 (mc, aromatische Protonen, 5 H)

MS (70 eV):  $m/e$  = 288 (M<sup>+</sup>), 273, 219, 105, 77, 73, 69.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (288,28) Ber. C 54,15% H 5,24%  
 Gef. C 54,03% H 5,26%

3.15 Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dihydroxyhexanon-4-hydrat (XXIV).

14,4g (50 mMol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 (XXII) werden in 50ml abs. Diäthyläther gelöst und auf 0°C gekühlt. Nun tropft man eine Lösung von 0,85g (50 mMol) absolutem Wasserstoffperoxid in abs. Äther so langsam zu, daß die Reaktionstemperatur nicht steigt. Die ätherische Lösung von Wasserstoffperoxid, die 17 Gewichtsprozent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthält, wird bereitet, indem man 20g des käuflichen 85%igen Hydroperoxids in 83g Äther löst und 20g Natriumsulfat wasserfrei zugibt.

Nachdem weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, tropft man langsam, wiederum unter guter Kühlung, eine Lösung von 10g (0,06 Mol) Natriumdithionit in 25ml Wasser zu. Die ätherische Phase wird abgetrennt, die wässrige mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther schnell abgezogen. Der farblose, wachsartige Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute 5,3g (46% d. Th.) Smp. 41°C.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3590 (OH frei)  
3520 (OH frei)  
3420 (OH, intramolekulare H-Brücke)  
3135 (OH, intramolekulare H-Brücke)

MS (70 eV):  $m/e = 232 (M^+)$ , 215, 197, 175, 157, 139, 87, 69, 57.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_4$  (232,13) Ber. C 41,39% H 6,51%  
Gef. C 41,76% H 6,43%

3.16 Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-3-diazo-  
hexandion-2,4 (XXV) und 1,1,1-Trifluor-4-  
phenyl-3-diazobutan-2,4 (XXVI).

a) Durch Diazogruppenübertragung.

6,9g (35 mMol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 (VIII) werden in 50ml abs. Äther gelöst und mit 4,1g (40 mMol) Triäthylamin versetzt, wobei durch Kühlung dafür gesorgt wird, daß die Temperatur nicht über 20°C ansteigt. Dann werden 9,2g (40 mMol) p-Nitrobenzolsulfonsäureazid portionsweise zugegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Da das entstandene Diazoketon empfindlich gegen Lauge ist, kann das p-Nitrobenzolsulfonsäureamid nicht auf dem üblichen Weg abgetrennt werden. Daher kühlt man die ätherische Lösung auf -20°C ab und filtriert das auskristallisierte Sulfamid ab, am besten mittels einer Tauchfritte. Die gelbe Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels mit 10,5g (40 mMol) Triphenylphosphin versetzt. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen und saugt das auskristallisierte Phosphazin ab. Es wird durch Auskochen mit abs. Äther gereinigt. Zur Darstellung des freien Azids nimmt man die gelben Kristalle in trockenem Benzol auf,

gibt 2,2g (15 mMol) Methyljodid zu und erhitzt kurz zum Sieden. Dann wird nochmals auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt und das Methyltriphenylphosphoniumjodid abgesaugt. Durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei einer Badtemperatur von weniger als  $20^{\circ}\text{C}$  erhält man das Diazoketon (XXV) als rotes Öl, das gereinigt werden kann, indem man es in Äther löst und mit  $\text{CCl}_4$  wieder ausfällt.

Ausbeute 1,3g (16% d. Th.)

Smp. des Phosphazins:  $106^{\circ}\text{C}$

IR (Film): 2105 (Diazo)

MS (70 eV):  $m/e = 194 (M^+ - N_2)$ , 166, 126, 69, 57.

8,7g (40 mMol) 1,1,1-Trifluor-4-phenylbutandion-2,4 (IX) und 5,5g (50 mMol) Diazabicyclooctan werden in 50ml absolutem Äther gelöst und mit 10,3g (45 mMol) p-Nitrobenzolsulfonsäureazid versetzt, wobei die Temperatur unterhalb von  $25^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit 100ml Äther verdünnt und das schon teilweise ausgefallene Sulfamid mit Kalilauge (2,6g = 45 mMol in 50ml Wasser) ausgewaschen. Man trocknet die Ätherphase mit Natriumsulfat und zieht dann den Äther am Rotationsverdampfer bei  $20^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur ab. Das zurückbleibende, rote Öl kann durch Zusatz von Äthanol zur Kristallisation gebracht werden. Die gelben Kristalle können aus Äthanol vorsichtig umkristallisiert werden.

Ausbeute 4,6g (47% d. Th.)

Smp.  $42^{\circ}\text{C}$

IR (KBr): 2140 (Diazo)

MS (70 eV):  $m/e = 186 (M^+ - N_2, - \text{CO})$ , 146, 105, 77, 69.

b) Durch Aufbaureaktion.

Man legt 13,8g (100 mMol) 1,1,1-Trifluordiazoacetone in 100ml abs. Äther vor. 1,1,1-Trifluordiazoacetone wurde dargestellt, indem man Trifluoracetylchlorid<sup>111)</sup> unter Feuchtheitsausschluss in eine trockene Diazomethanolösung bei -20°C einkondensiert, Äther und Methylchlorid über eine kurze Spiegelsäule im Wasserstrahlvakuum abzieht und die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit im Ölvakuum vorsichtig destilliert. Sdp. 28-29°C/1 Torr<sup>112)</sup>. Zur vorgelegten Lösung gibt man 12,1g (120 mMol) Triäthylamin und tropft danach unter Rühren bei 5°C 14g (120 mMol) Pivaloylchlorid langsam ein. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur weiter, filtriert dann vom Triäthylammoniumchlorid ab und arbeitet wie unter a) beschrieben auf.

Ausbeute 6g (27% d. Th.)

Analog wurde 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-3-diazobutan-2,4-dion (XXVI) aus 1,1,1-Trifluordiazoacetone und Benzoylchlorid mit Triäthylamin als Base dargestellt. Ansatz 0,1 molar. Aufarbeitung wie unter a) beschrieben.

Ausbeute 10,2g (42% d. Th.)

Die direkte Umsetzung von Trifluoracetylchlorid mit Diazopinacolone<sup>113)</sup> bzw. Diazoacetophenone<sup>114)</sup> unter den obigen Bedingungen erbrachte keine gesteigerten Ausbeuten.

3.17 Darstellung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-3-bromhexan-2,4-dion (XXVII) und 1,1,1-Trifluor-4-phenyl-3-brombutan-2,4-dion (XXVIII).

Man löst 49g (250 mMol) 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethylhexan-2,4-dion (VIII) in 100ml Eisessig und tropft über die Dauer von 2 Stunden 48g (300 mMol) Brom, in 100ml Eisessig

gelöst, bei Raumtemperatur ein. Danach rührt man über Nacht bei Raumtemperatur weiter. Während der gesamten Zeit leitet man einen langsamen Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung, um den entstandenen Bromwasserstoff sofort auszutreiben. Danach gießt man auf Eiswasser, äthert mehrmals aus, neutralisiert die Ätherphase mit Natriumhydrogencarbonat und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erfolgt die Destillation im Ölvakuum.

Ausbeute 49g (72% d. Th.)

Sdp. 80-83°/13 Torr

IR (Film): 1790 (C=O der Trifluoracetylgruppe)  
1710 (C=O der Pivaloylgruppe)

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 8,7 (s, tert-Butyl, 9 H)  
 $\tau$  = 1,8 (s, CHBr, 1 H)

|                                                                         |               |         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------|---------|-----------|
| C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> BrF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (274,94) | Ber. C 34,95% | H 3,67% | Br 29,06% |
|                                                                         | Gef. C 34,81% | H 3,71% | Br 29,15% |

1,1,1-Trifluor-4-phenyl-3-brombutandion-2,4 (XXVIII)  
wurde analog dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch Sublimation im Ölvakuum. Ansatz 0,2 molar.

Ausbeute 41g (69% d. Th.)

Smp. 68-70°C

IR (KBr): 1785 (C=O der Trifluoracetylgruppe)  
1695 (C=O der Benzoylgruppe)

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 1,3 (s, CHBr, 1 H)  
 $\tau$  = 2,3 (mc, aromatische Protonen, 5 H)

|                                                                         |               |         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------|---------|-----------|
| C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> BrF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (294,93) | Ber. C 40,72% | H 2,05% | Br 27,09% |
|                                                                         | Gef. C 40,58% | H 1,96% | Br 27,25% |

3.18 Darstellung von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 (XXIX) und 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propandion-1,3 (XXX).

a) 1-Methylcyclopropyl-1-carbonsäuremethylester<sup>105</sup>).

Zu 50g (0,5 Mol) frisch destilliertem Methacrylsäuremethylester (Sdp. 99-100°C), gelöst in 100ml abs. Äther, werden unter Kühlung 500ml trockene, ätherische Diazomethanol-Lösung, bereitet aus 76g (0,75 Mol) Nitrosomethylharnstoff, langsam zugetropft. Nach 24-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird der Äther abgezogen, der verbleibende Rückstand allmählich zum Sieden erhitzt und dann so lange am Rückfluß erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist (etwa 1 Stunde). Destillation über eine 50 cm Spiegelkolonne bei Normaldruck.

Ausbeute 38g (68% d. Th.)

Sdp. 124-126°C.

b) 1-Methyl-1-acetylcyclopropan<sup>106</sup>).

Man stellt sich eine Suspension von 23g (1 Grammatom) Natriumpulver in 1L abs. n-Pentan her, indem man das Natrium unter abs. Xylol schmilzt, mit einem Ultrarührer pulverisiert und das Xylol nach dem Erkalten successive durch n-Pentan ersetzt. Zu der gekühlten Suspension (Eis/Kochsalz) tropft man sehr langsam, unter starkem Rühren, 128g (1 Mol) Acetylbutyrolacton zu, wobei die Mischung zum Sieden kommt. Nach 4 Stunden gibt man 20ml abs. Methanol zu, um eventuell noch vorhandenes Natrium zu vernichten, und tropft danach 157g (1,1 Mol) Methyljodid ein. Nachdem eine weitere Stunde am Rückfluß gehalten wurde, gießt man die Reaktionsmischung auf Wasser und arbeitet auf.

Das entstandene 2-Methyl-2-acetylbutyrolacton (106g, Sdp. 128°C/20 Torr) wird in den Destillierkolben einer Destillationsapparatur gegeben, mit 500ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt und schnell destilliert. Die organische Phase des zweiphasigen Destillats wird abgetrennt und mit

Sodalösung neutralisiert. Es wurden 90g an rohem 1-Chlor-3-methylpentanon-4 erhalten, welches ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

90g (etwa 0,6 Mol) rohes 1-Chlor-3-methylpentanon-4 und eine Lösung von 40g Soda in 50ml Wasser werden 2 Stunden am Rückfluß erhitzt, danach wird die Reaktionsmischung einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige mehrmals ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet und bei Normaldruck destilliert.

Ausbeute 41g 1-Methyl-1-acetylcyclopropan (42% d. Th. bezogen auf Acetylbutyrolacton.

Sdp. 126°C.

c) 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 (XXIX).

Zu 50g einer 30 prozentigen Suspension von Natriumamid in Benzol (375 mmol) tropft man 34g (300 mmol) 1-Methylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester, gelöst in 100ml abs. Äther. Zur siedenden Mischung tropft man langsam 50g (0,5 Mol) Pinakolon in 100ml abs. Äther und erhitzt weitere 12 Stunden am Rückfluß. Danach gießt man auf Eis, neutralisiert mit verdünnter Schwefelsäure, trennt die organische Phase ab, äthert die wässrige aus und engt die vereinigten Auszüge im Vakuum ein, ohne sie vorher zu trocknen. Man gibt etwas Methanol als Lösungsvermittler zu und versetzt mit 300ml einer heiß gesättigten, wässrigen Kupfer-(II)-acetatlösung. Nach dem Abkühlen filtriert man die stahlblauen Kristalle ab, wäscht sie mit wenig kaltem Ligroin und kristallisiert sie aus Methanol um.

Zur Reindarstellung des Diketons löst man den Kupferkomplex in Äther und schüttelt die tiefblaue Lösung solange mit halbverdünnter Schwefelsäure, bis die ätherische Phase entfärbt ist. Man trocknet mit Natriumsulfat und de-

stilliert im Wasserstrahlvakuum. Farblose Flüssigkeit.

Ausbeute 37g (67% d. Th.) Sdp. 102°C/14 Torr

IR (Film): 3016 und 3098 (CH-Valenz des Cyclopropanrings)  
2888 und 2974 (CH-Valenz der Methylgruppen)  
890 und 1030 (Cyclopropan)  
2580 breit (enolische OH)  
1585 breit (C=O)

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9,35 und 8,8 (mc, Cyclopropyl, 4 H)  
 τ = 8,7 (s, Methyl, 3 H)  
 τ = 8,9 (s, tert-Butyl, 9 H)  
 τ = 4,4 (s, =CH, 1 H)  
 τ = -3,2breit (s, enol. OH, 1 H)

MS (70 eV):  $m/e = 182$  ( $M^+$ ), 167, 154, 125, 85, 57, 55.

|                            |      |          |         |
|----------------------------|------|----------|---------|
| $C_{11}H_{18}O_2$ (182,23) | Ber. | C 72,49% | H 9,96% |
|                            | Gef. | C 72,77% | H 9,80% |

d) 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propandion-1,3 (XXX).

(XXX) wurde auf analoge Weise dargestellt und aufgearbeitet. Ansatz: 19,6g (200 mMol) 1-Methyl-1-acetylcyclopropan, 34,2g (300 mMol) 1-Methylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester, 40g 30 prozentige benzolische Natriumamid-Suspension (300 mMol). Reaktionszeit 4 Stunden.

Ausbeute 25g (70% d. Th.) Sdp. 88°C/1,5 Torr

IR (Film):        OH-Valenz- und Ringschwingungen wie oben  
                  2650 breit (enolische OH)  
                  1600 breit (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 9,33 und 8,73 (mc, Cyclopropyl, 8 H)  
 $\tau$  = 8,7 (s, Methyl, 6 H)  
 $\tau$  = 4,35 (s, =CH, 1 H)  
 $\tau$  = -3,7 breit (s, enol. OH, 1 H)

MS (70 eV):  $m/e$  = 180 ( $\text{M}^+$ ), 165, 152, 125, 83, 55.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180,22)      Ber. C 73,31%    H 8,95%  
                                  Gef. C 73,85%    H 9,02%

3.19      Darstellung von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3 (XXXI) und 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propantrion-1,2,3 (XXXII).

a) 18,1g (100 mMol) 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 (XXIX) werden in 100ml gereinigtem Methylenchlorid ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{I}$  sauer) gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann leitet man einen langsamen Strom trockener nitroser Gase durch die Lösung, bis sie sich tiefgrün gefärbt hat. Man läßt über Nacht auftauen, bläst die gelösten Überschüssigen nitrosen Gase mit Stickstoff aus der jetzt ziegelroten Lösung, trocknet kurz mit Natriumsulfat und zieht das Methylenchlorid ab. Die Destillation erfolgt im Ölpumpenvakuum über eine Drehbandkolonne. Ziegelrote Flüssigkeit.

Ausbeute 12g (61% d. Th.)      Sdp.  $62^\circ\text{C}/2,5$  Torr .

IR (Film):      CH-Valenz- und Cyclopropyl-Ringschwingungen wie bei 3.18 beschrieben.  
                          1705 mit Schultern bei 1718 und 1698, sowie  
                          Nebenbande bei 1680 (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 9,06 und 8,45 (mc, Cyclopropyl, 4 H)  
 $\tau$  = 8,66 (s, Methyl, 3 H)  
 $\tau$  = 8,8 (s, tert-Butyl, 9 H)

MS (70 eV):  $m/e = 196 (M^+)$ , 163, 85, 83, 57, 55.

|                            |               |         |
|----------------------------|---------------|---------|
| $C_{11}H_{16}O_3$ (196,22) | Ber. C 67,33% | H 8,22% |
|                            | Gef. C 67,45% | H 8,25% |

DNP Smp. 135°C

b) Ansatz: 18g (100 mMol) 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propandion-1,3, Aufarbeitung wie unter 3.19 a. Gelbrote Flüssigkeit.

Ausbeute 11,5g (60% d. Th.) Sdp. 70-74°C/2 Torr

IR (Film): CH-Valenz- und Cyclopropyl-Ringschwingungen wie bei 3.18 beschrieben.  
1712 stark strukturiert (C=O)

$^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau = 9,02$  und  $8,55$  (mc, Cyclopropyl, 8 H).  
 $\tau = 8,40$  (s, Methyl, 6 H).

MS (70 eV):  $m/e = 194 (M^+)$ , 166, 83, 55.

|                            |               |         |
|----------------------------|---------------|---------|
| $C_{11}H_{14}O_3$ (194,20) | Ber. C 68,03% | H 7,27% |
|                            | Gef. C 67,75% | H 7,36% |

DNP Smp. 124-127°C.

3.20 Darstellung von 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXIII), "1-(1-Methylcyclopropyl)-3-tert-butylreduktion".

9,8g (50 mMol) 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3 (XXXI) werden in 50ml Methanol gelöst und mit soviel Wasser versetzt, daß sich die Lösung zu trüben beginnt (etwa 10ml). Dann gibt man einen großen Überschuß an Natriumdithionit zu (30g) und rührt die Mischung 24 Stunden.

den unter Schutzgas (Stickstoff). Nachdem die Reaktionslösung farblos geworden ist, verdünnt man mit 300ml stickstoffgesättigtem Wasser und extrahiert sie in einem Kutscher-Steudel mit sauerstofffreiem Äther, wobei man in den Siedekolben etwas Natriumdithionit gibt. Die Extraktion wird ebenfalls unter Schutzgas durchgeführt. Der Extrakt wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der wachsartige, farblose Rückstand aus abs. n-Hexan umkristallisiert. Die farblosen Nadeln färben sich nach wenigen Tagen, auch unter Stickstoff, rötlich und gehen wieder in das Triketon über. Eine ätherische Lösung, der man etwas Natriumdithionit zusetzt, bleibt farblos.

Ausbeute 3g (31% d. Th.)

Smp. 37°C

IR (KBr): CH-Valenz- und Cyclopropyl-Ringschwingungen wie bei 3.18 beschrieben.

3450 (OH)

1700 (C=O)

1685 (C=O)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 9,25 und 8,7 (mc, Cyclopropyl, 4 H)

$\tau$  = 8,86 (s, tert-Butyl, 9 H)

$\tau$  = 8,66 (s, Methyl, 3 H)

$\tau$  = 5,95 (s, OH, 1 H)

$\tau$  = 4,97 (s, CH, 1 H)

MS (70 eV):  $m/e$  = 198 ( $\text{M}^+$ ), 183, 170, 141, 115, 85, 83, 57, 55.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (198, 24)

Ber. C 66,65% H 9,15%

Gef. C 67,02% H 8,98%

3.21 Darstellung von 1,3-Bis-(1-methylcyclopropyl)-2-hydroxypropandion-1,3 (XXXIV), "Di-(1-methylcyclopropyl)-reduktion".

5,8g (30 mMol) 1,3-Bis-(1-methylcyclopropyl)-propantrion-1,2,3 (XXXII) werden in 40ml Isopropanol/Wasser 80 : 20 gelöst. Unter Schutzgas (Stickstoff) gibt man in kleinen Portionen 400mg (10 mMol) Natriumborarat zu, wobei mit Eis gekühlt wird. Die farblos gewordene Mischung wird noch eine Stunde bei RT gerührt um die Reaktion zu vervollständigen. Danach säuert man mit 2n Schwefelsäure an (etwa 15ml) und rührt über nacht unter peinlichem Luftausschluß. Man verdünnt mit 50ml stickstoffgesättigtem Wasser und extrahiert mehrmals mit abs. Äther unter Stickstoff. Die ätherischen Auszüge werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. V. abgezogen und der gelbliche Rückstand aus abs. n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute 3,05g (52% d. Th.)

Smp. 31 - 33°C

IR (KBr): CH-Valenz- und Cyclopropyl-Ringschwingungen wie unter 3.18 beschrieben.

3420 (OH),

1715 (C=O).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9,3 und 8,9 (mc, Cyclopropyl, 8 H)

τ = 8,55 (s, Methyl, 6 H)

τ = 5,95 (OH)

τ = 4,65 (CH)

MS (70 eV): m/e = 196 (M<sup>+</sup>), 168, 141, 114, 99, 83, 71, 55, 41.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (196,22)

Ber. C 67,33% H 6,22%

Gef. C 67,47% H 7,80%

Der relativ große Fehler des Analysenwerts Wasserstoff rührt davon her, daß immer Triketon in der Substanz enthalten ist.

### 3.22 Darstellung von 1-Phenyl-4,4-dimethyl-2-hydroxypentandion-1,3 (XXXV), "1-Phenyl-3-tert-butylreduktion".

#### a) 1-Phenyl-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3 <sup>115</sup>).

Es wird in bewährter Weise dargestellt durch Oxidation des entsprechenden 1,3-Diketons 1-Phenyl-4,4-dimethylpentandion-1,3 <sup>116</sup>) mit nitrosen Gasen in trockenem Methylenchlorid bei  $-30^{\circ}\text{C}$ . Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 3.19 beschrieben. Ansatz: 102g (0,5 Mol).

Ausbeute 50g (46% d. Th., Lit 24%) Sdp.  $61-65^{\circ}\text{C}/0,08$  Torr

IR (Film): 1685 gegliedert ( $\text{C}=\text{O}$ ).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 8,73$  (s, tert-Butyl, 9 H)  
 $\tau = 2,45$  (mc, 5 aromatische Protonen)

MS (70 eV):  $m/e = 218$  ( $\text{M}^+$ ), 190, 163, 105, 85, 77, 57.

|                                                 |               |         |
|-------------------------------------------------|---------------|---------|
| $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (218,23) | Ber. C 71,54% | H 6,47% |
|                                                 | Gef. C 71,91% | H 6,53% |

#### b) 1-Phenyl-3-tert-butylreduktion (XXXV)

Es wird verfahren wie unter 3.20 beschrieben.  
 Ansatz: 10,9g (50 mMol) 1-Phenyl-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3, 50ml Methanol, 10ml Wasser, 30g Natriumdithionit.  
 Die Reduktion wird unter Stickstoff durchgeführt.  
 Farblose Nadeln aus n-Hexan.

Ausbeute 4g (36% d. Th.) Smp.  $68^{\circ}\text{C}$

IR (KBr): 3400 (OH)  
 1710 und 1675 ( $\text{C}=\text{O}$ )



## 4 Zusammenfassung.

Ausgangspunkt der Arbeit war der Wunsch, aliphatische Reduktone zur Verfügung zu haben, deren zusammengesetzte funktionelle Gruppen beidseitig von tertiären Kohlenstoffatomen begrenzt sind. Damit sollte geprüft werden, ob die Stabilität der aci-Form von Reduktonen im aliphatischen Bereich entscheidend vom gleichen Faktor beeinflusst wird wie im cyclischen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß cyclische Reduktone, deren  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Kohlenstoffatome tertiär sind, wegen der fehlenden Möglichkeit der Reduktongruppierung, aus der eigentlichen funktionellen Gruppe "herauszuenolisieren", beständige, wenig sauerstoffempfindliche Substanzen sind.

Als Modells substanz wurde zunächst das Di-tert-butylreduktion synthetisiert, indem, nach Klärung der Darstellung und Struktur der Ausgangsverbindung, 2,2,6,6-Tetramethylheptandion-3,5 mit nitrosen Gasen zum 2,2,6,6-Tetramethylheptantrion-3,4,5 oxidiert wurde, und die Reduktionstufe durch selektive Reduktion mit Natriumdithionit erreicht wurde. Die Verbindung liegt in Substanz als  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform vor, als 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxyheptandion-3,5; sie enolisiert in Lösung weder freiwillig, noch konnte eine Umlagerung in die aci-Form erzwungen werden. Sie ist stabil gegen Luft.

Die Gründe sind zum einen der stark elektonegative Effekt beider tert-Butylgruppen, der die Energieschwelle zwischen Keto- und Enolform stark erhöht, zum anderen die Raumerfüllung der Substituenten, die eine, zur Enolisierung notwendige planare cis-Konfiguration der funktionellen Gruppe verhindert.

Das Molekül wurde nun so umgebaut, daß eine Enolisierung erleichtert wurde.

Als optimaler Substituent hätte sich die Trifluormethylgruppe erweisen sollen, sowohl in elektronischer, wie in sterischer Hinsicht, doch gelang es nicht, ein "Trifluor-

methy1-tert-butylreduktion" zu synthetisieren. Ein reduktives Erreichen der Reduktionstufe war nicht erfolgreich, da einmal das freie Triketon nicht dargestellt werden konnte, zum anderen die Derivate desselben das Bestreben hatten, bei Einwirkung von Reduktionsmitteln in die niedrigstmögliche Oxidationsstufe überzugehen. So wurde zum Beispiel 3-Isonitroso-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandion-2,4 von Natriumborantat direkt zu 3-Amino-1,1,1-trifluor-5,5-dimethylhexandiol-2,4 reduziert.

Beim Versuch, die Reduktionstufe auf oxidativem Weg als methyliertes oder acetyliertes inneres Halbketal in geschützter Form zu erreichen, waren ungewöhnliche Reaktionen, die ein Ausweichen des Moleküls auf eine niedrige Oxidationsstufe ermöglichten, der Grund für das Scheitern. So wurde bei der Umsetzung von 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-methoxyhexen-2-on-4 mit Hydroperoxid in Methanol 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dimethoxyhexanon-4 erhalten. Die Oxidation des analogen Silyläthers 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2-trimethylsiloxyhexen-2-on-4 mit wasserfreiem Hydroperoxid führte zu einem Peroxid, dessen milde Reduktion sofort eine reduzierte Form des angestrebten Reduktons ergab, das 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,3-dihydroxyhexanon-4. Dies legt den Schluß nahe, daß diese  $\alpha$ -Dihydroxy- $\beta$ -carbonylform stabiler ist als das angestrebte Redukton, wofür die starke Elektropositivität der Trifluormethylgruppe die Erklärung bietet.

Daraufhin wurde die tert-Butylgruppe so verändert, daß sie in einer Richtung flacher wurde, und gleichzeitig ihre elektronegativen Eigenschaften vermindert wurden. Dies führte zum Ersatz der tert-Butyl- durch die 1-Methylcyclopropylgruppe.

Die Synthese des 1-Methylcyclopropyl-tert-butylreduktons wurde analog der des Di-tert-butylreduktons durchgeführt, die Ausgangsverbindungen 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentandion-1,3 und 1-(1-Methylcyclopropyl)-4,4-dimethylpentantrion-1,2,3 wurden dargestellt und charakterisiert.

Das 1-Methylcyclopropyl-tert-butylreduktion liegt in Sub-

stanz wiederum in der  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform vor. In Lösung jedoch zeigt die Verbindung alle typischen Reaktionen eines aci-Reduktons. Eine Isolierung der aci-Form war nicht möglich.

Der Ersatz der zweiten tert-Butylgruppe durch den Methylcyclopropylrest verstärkte die Gleichgewichtskonzentration an aci-Form in Lösung, in kristallisierter Form ließ sie sich aber ebenfalls nicht darstellen. Vielmehr mußte bei der Darstellung, das Redukton wurde gewonnen durch Reduktion von Di-(1-Methylcyclopropyl)-propantrion mit Natriumborant, das Gleichgewicht durch Säurezugabe auf die Seite der  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylform verschoben werden, um die Verbindung isolieren zu können. 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propandion-1,3 und 1,3-Di-(1-Methylcyclopropyl)-propantrion-1,2,3 wurden ebenfalls erstmals dargestellt und charakterisiert.

Zur Abrundung des Ergebnisses wurde noch tert-Butyl durch Phenyl substituiert. Das Ergebnis war analog. Die Konzentrationen an aci-Redukton in Lösung waren jedoch wesentlich niedriger.

Alle dargestellten Reduktone lagen in Substanz in ihren  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -dicarbonylformen vor. Sie sind bis auf das Di-(1-Methylcyclopropyl)-reduktion relativ beständige Verbindungen, die sich aber schlecht mit den entsprechenden Ringreduktionen vergleichen lassen, da sie nur in Lösung teilweise enolisiert sind.

5                    Literaturverzeichnis.

- 1) G.Hesse, F.Ränisch und K.Renner,  
Chem. Ber. 89, 2143 (1956).
- 2) G.Hesse und H.Stahl,  
Chem. Ber. 89, 2414 (1956).
- 3) H.v.Euler und B.Eistert,  
Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate,  
1.Auflage, F.Enke Verlag (Stuttgart 1957), S. 47.
- 4) F.Arndt, L.Loewe und E.Ayca, Chem. Ber. 84, 333 (1951).
- 5) G.Hesse, H.Broll und W.Rupp,  
Liebigs Ann. Chem. 697, 62 (1966).
- 6) B.Aurivillius und G.Lundgren,  
Acta Chem. Scand. 9, 912 (1955).
- 7) G.Hesse und B.Webling, Liebigs Ann. Chem. 679, 100 (1964).
- 8) P.Beyer, Diplomarbeit, Erlangen 1968.
- 9) G.Hesse und E.Bücking, Liebigs Ann. Chem. 563, 31 (1949).
- 10) B.Pecherer, L.M.Jampolsky und H.M.Wuest,  
J.Amer. chem. Soc. 70, 2587 (1948).
- 11) loc. cit. 2)
- 12) K.H.Wiberg und T.W.Hutton,  
J. Amer. chem. Soc. 76, 5367 (1954).
- 13) G.Baluja, A.M.Municio und S.Vega,  
Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid),  
Ser. B 60 (9-10), 639 (1964).
- 14) K.R.Kopecky, D.Nonhebel, G.Morris und G.Hammond,  
J. org. Chem. 27, 1036 (1962).
- 15) J.T.Adams und C.R.Hauser,  
J. Amer. chem. Soc. 66, 1220 (1944).
- 16) B.O.Linn und C.R.Hauser,  
J. Amer. chem. Soc. 78, 6066 (1956).
- 17) T.Cohen und T.Tsuji, J. org. Chem. 26, 1681 (1961).
- 18) R.E.Parker und N.S.Isaacs, Chem. Rev. 59, 737 (1959).
- 19) R.E.Parker und N.S.Isaacs, Chem. Rev. 59, 772 (1959).
- 20) G.Dittus in Methoden d. org. Chemie (Houben-Weyl-Müller),  
4. Ausg. Bd. VI/3, G.Thieme Verlag (Stuttgart 1965), S435.

- 21) K.Schank und D.Wessling, Tetrahedron Letters 1967, 1823.
- 22) G.Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand (Princeton 1945), S. 340.
- 23) J.Bowner, J. chem. Phys. 5, 704 (1937).
- 24) A.Shreve et al., Anal. Chem. 23, 277 (1951).
- 25) C.Field et al., J. chem. Phys. 18, 1298 (1950).
- 26) F.S.Mortinger, J. Molek. Spec. 5, 199 (1960).
- 27) C.A.Reilly und J.D.Swalen, J. chem. Phys. 34, 980 (1961).
- 28) C.A.Reilly und J.D.Swalen, J. chem. Phys. 32, 1378 (1960).
- 29) K.Schank,  
Sythesis 1972, 176.
- 30) L.Horner und F.Maurer, Liebigs Ann. Chem. 736, 145 (1970).
- 31) J.S.Burton, J.A.Elvidge und R.Stevens,  
J. chem. Soc. (London) 1964, 3816.
- 32) W.R.Nes und A.Burger, J.Amer. chem. Soc. 72, 5409 (1950).
- 33) P.Karrer, J.Kebrle und R.M.Thakkar,  
Helv. chim. Acta 33, 1711 (1950).
- 34) H.Gilman et al., J. Amer. chem. Soc. 78, 2790 (1956).
- 35) J.Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 666 (1900).
- 36) C.W.Shoppee und D.Stevenson,  
J. chem. Soc. (London), Perkin I, 3015 (1972).
- 37) G.Brauer, Handb. d. präp. anorg. Chemie, 2. Aufl.,  
Enke Verlag (Stuttgart 1960), S.458.
- 38) P.N.Rylander, Catalytic Hydrogenation over Platinum  
Metals, Academic Press, New York and London 1967, S.152.
- 39) A.Dorow und K.Bruncken, Chem. Ber. 83, 189 (1950).  
F.Zymalkowsky und H.J.Rimek,  
Arch. Pharmaz. 294, 581 (1961).
- 40) F.Zymalkowsky, Kat. Hydrierungen im org. chem. Labor.,  
Enke Verlag (Stuttgart 1965), S.250.
- 41) B.Eistert, W.Eifler und H.Göth,  
Chem. Ber. 101, 2162 (1968).
- 42) G.H.Tunnis, E.Wildsmith, Tetrahedron Letters 1971, 195.
- 43) R.de Neufville und H.v.Pechmann,  
Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 3378 (1890).
- 44) R.S.Curtiss, J. Amer. chem. Soc. 17, 437 (1895).

- 45) H.Henecka, Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, Springer Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1950.
- 46) K.Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2082 (1938).
- 47) L.Claissen, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1005 (1896).
- 48) P.Müller und H.Fleininger, Chem. Ber. 92, 3009 (1959).
- 49) W.Franke et al., Chem. Ber. 86, 793 (1953).
- 50) H.Meerwein in Methoden d. org. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Ausg. Bd. VI/3, G.Thieme Verlag (Stuttgart 1965), S.340  
L.G.Donaruma, J.org. Chem. 22, 1028 (1957).  
H.Meerwein, Chem. Ber. 89, 2071 (1956) Anm. 19.
- 51) M.G.Ahmed, R.W.Alder et al., Chem. Comm. 1968, 1533.
- 52) F.Arndt und C.Martius, Liebigs Ann. Chem. 499, 228 (1932).
- 53) R.Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955).
- 54) R.Gompper, Chem. Ber. 93, 187 (1960).
- 55) G.S.Hammond und R.M.Williams, J. org. Chem. 27, 3775 (1962).
- 56) F.Arndt et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1640 (1938).
- 57) F.Arndt, L.Loewe und B.Beyer,  
Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1460 (1941).
- 58) R.T.Hobgood et al. J. phys. Chem. 67, 110 (1963).
- 59) K.Hatada et al., Tetrahedron Letters 1968, 4621.
- 60) B.Eistert et al. Chem. Ber. 84, 156 (1951).
- 61) J.Wislicenius, Liebigs Ann. Chem. 291, 199 (1896).
- 62) W.Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4630 (1904).
- 63) N.Prileschajew, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4811 (1909).
- 64) E.Weitz und A.Scheffer,  
Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2327 (1921).
- 65) P.D.Gardener,  
J. Amer. chem. Soc. 78, 3421 (1956).
- 66) M.Bergmann und A.Miekeley,  
Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2150 (1921)
- 67) M.Mousseron und R.Jaquier,  
Bull. Soc. chim. France 1950, 698.
- 68) B.Belleau und T.F.Gallagher,  
J. Amer. chem. Soc. 74, 2816 (1952).
- 69) C.L.Stevens und J.Tazuma,  
J. Amer. chem. Soc. 76, 715 (1954).

- 70) K.Schank, H.J.Felzmann und M.Kratsch,  
Chem. Ber. 102, 388 (1969).
- 71) G.B.Payne, J. Amer. chem. Soc. 81, 4901 (1959).
- 72) J.O.Edwards und R.G.Pearson,  
J. Amer. chem. Soc. 84, 16 (1962).
- 73) W.P.Jencks und J.Carriuolo,  
J. Amer. chem. Soc. 82, 1778 (1960).
- 74) K.Sata und K.Arakawa,  
Nippon Kagaku Zasshi 88, 470 (1967).
- 75) A.P. 2466737 (1944/49) Carbide and Carbon Chem. Corp.,  
W.M.Quattlebaum und C.A.Noffringer, Chem. Abstr. 43,  
2960 (1949).
- 76) O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann. Chem. 470, 75 (1929).
- 77) F.W.Semmler, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 584 (1909).
- 78) B.H.Gwynn und E.F.Degering,  
J.Amer. chem. Soc. 64, 2216 (1942).
- 79) Purdue Res. Found. A. P. 2417381 (1951),  
Chem. Abstr. 41, 4169 (1947).
- 80) L.Birckenbach, K.Kellermann und W.Stein,  
Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1071 (1932).
- 81) J.W.James, Liebigs Ann. Chem. 226, 202 (1884).  
R.L.Shriner und A.G.Schmidt in  
Org. Synth. Coll. Vol. II, 266 (1955).
- 82) L.Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1242 (1900).
- 83) R.B.Moffet und D.J.Weisblat,  
J. Amer. chem. Soc. 74, 2183 (1952).
- 84) A.Michael, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2083 (1905).
- 85) E.J.Hartwell, R.E.Richards und H.W.Thompson,  
J. Chem. Soc. (London) 1948, 1436.
- 86) R.Filler und S.M.Naqui, Tetrahedron 19, 879 (1963).
- 87) R.L.Adelmann,  
J. Amer. chem. Soc. 75, 2678 (1952).
- 88) J.Sixt,  
Chem. Zentralblatt, 1960, 646.
- 89) C.R.Krüger und E.G.Rochow,  
J. Organometal. Chem. 1, 476 (1964).
- 90) H.O.House, Rec. chem. Progr. 28, 99 (1967).

- 91) R.West, J. Amer. chem. Soc. 80, 3246 (1958).
- 92) J.J.Howe und T.J.Primavoja,  
J. Amer. chem. Soc. 91, 5378 (1969).
- 93) T.J.Primavoja, W.T.Collins und J.J.Howe,  
J. Amer. chem. Soc. 92, 4544 (1970).
- 94) N.Wright und M.J.Hunter,  
J.Amer. chem. Soc. 69, 805 (1947).
- 95) R.D.Clark und C.H.Heathcoek,  
Tetrahedron Letters 1974, 2027.
- 96) G.L.Larson und A.Hernandez, J. org. Chem. 38, 3935 (1973).
- 97) A.Hassner et al., J. org. Chem. 40, 3427 (1975).
- 98) M.Regitz in Neuere Methoden d. präp. org. Chemie,  
Bd. VI, Verlag Chemie (Weinheim 1970), S.76.
- 99) W.v.E.Doering und C.H.De Puy,  
J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953).
- 100) B.Eistert, M.Regitz und G.Heck in Methoden d. org. Chemie  
(Houben-Weyl-Müller), 4. Ausg. Bd. X/4,  
G.Thieme Verlag (Stuttgart 1968) S.496.
- 101) M.Regitz und A.Liechteneger, Chem. Ber. 99, 3128 (1966).
- 102) J.B.Hendrickson und W.A.Wolf,  
J. org. Chem. 33, 3610 (1968).
- 103) I.Grafe, Dissertation Univ. Erlangen 1971, 181.
- 104) M.Kohn und A.Mendelewitsch,  
Monatsh. Chemie 42, 227 (1921).
- 105) S.Siegel und C.G.Bergström,  
J. Amer. chem. Soc. 72, 3815 (1950).
- 106) M.Julia, S.Julia und Y.Noel,  
Bull. Soc. chim. France 1960, 1708.
- 107) J.D.Robert und V.C.Chambers,  
J. Amer. chem. Soc. 73, 5030 (1951).
- 108) J.D.Bartleson et. al.  
J. Amer. chem. Soc. 68, 2513 (1946).
- 109) loc. cit. 30) 159.
- 110) R.Hagel, Dissertation Univ. Erlangen 1976.
- 111) A.L.Henne, R.M.Alm und M.Snook,  
J. Amer. chem. Soc. 70, 1968 (1948).

- 112) H.J.Bestmann und W.Schwenke, F.U. Berlin, unveröff.  
Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl-Müller),  
4.Ausg. Bd.X/4, G.Thieme Verlag (Stuttgart 1968) S.593.
- 113) B.Eistert in W.Foerst, Neuere Methoden der präp. org.  
Chemie, Bd. I, Verlag Chemie (Weinheim 1943) S.399.
- 114) V.Franzen, Liebigs Ann. Chem. 602, 205 (1957).
- 115) loc. cit. 30) 164.
- 116) R.Levine und J.K.Sneed,  
J. Amer. chem. Soc. 73, 5614 (1951).



### Lebenslauf

Gert Hofmann,

geboren am 21. März 1943 in Bayreuth, als Sohn des Mechanikermeisters Georg Hofmann und seiner Ehefrau Marianne, geb. Vogel.

- |             |                                                                     |
|-------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1949 - 1953 | Besuch der Volksschule in Bayreuth.                                 |
| 1953 - 1962 | Besuch der Oberrealschule Bayreuth, Reifezeugnis vom 18. Juli 1962. |
| Nov. 1962   | Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Erlangen.         |
| Feb. 1966   | Diplom-Chemiker-Vorprüfung.                                         |
| Juni 1969   | Mündlicher Teil der Hauptdiplomprüfung.                             |
| Dez. 1970   | Diplom.                                                             |
| März 1971 - | Anfertigung der Doktorarbeit unter Leitung                          |
| Dez. 1975   | von Prof. Dr. G. Hesse im Institut für organische Chemie, Erlangen. |
| Sep. 1971 - | Verwalter der Dienstgeschäfte einer wissen-                         |
| März 1976   | schaftlichen Assistentenstelle.                                     |





## Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990